N° d'ordre :
123

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ELISABETH POQUET

1ère Thèse - Contribution à l'étude de l'anisotropie magnétique de la liaison délocalisée.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Mai 1963, devant la Commission d'examen :

Président M. BRUS, Doyen
M. PASCAL, Membre de l'Institut
Professeur honoraire à la Sorbonne

Examinateurs
M. CALAS, Professeur
M. GAY, Professeur
M. PACAULT, Professeur

1963

N° d'ordre :
123

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ELISABETH POQUET

1ère Thèse - **Contribution à l'étude de l'anisotropie magnétique de la liaison délocalisée.**

2ème Thèse - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 3 Mai 1963, devant la Commission d'examen :

Président M. BRUS, Doyen
M. PASCAL, Membre de l'Institut
Professeur honoraire à la Sorbonne

Examinateurs
M. CALAS, Professeur
M. GAY, Professeur
M. PACAULT, Professeur

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

MM.

Doyen BRUS

Doyen Honoraire CHAINE

Professeurs Honoraires :

DAURE, *Recteur de l'Académie de Caen.*
CHAINE,
KASTLER, *Professeur à la Sorbonne.*
QUELET, *Professeur à la Sorbonne.*
PISOT, *Professeur à la Sorbonne.*
Mlle JOSIEN, *Professeur à la Sorbonne.*

Professeurs :

DANGEARD. . . . . *Botanique.*
GENEVOIS . . . . . *Chimie biologique et Physiol. vég.*
MILLOUX . . . . . *Calcul infinitésimal.*
CAU . . . . . *Physique expérimentale.*
BRUS. . . . . *Chimie.*
AVEL. . . . . *Zoologie et Physiologie animale.*
ROUSSET . . . . . *Physique générale.*
ROGER. . . . . *Mécanique rationnelle.*
WEILL . . . . . *Anatomie comparée et embryogénie.*
DUFRESNOY . . . . . *Mathématiques générales.*
LAFON. . . . . *Physiologie générale.*
BOUNHIOL. . . . . *Biologie animale.*
SERVANT . . . . . *Physique.*
CALAS . . . . . *Chimie organique.*
GAY. . . . . *Minéralogie.*
EMBERGER . . . . . *Géologie.*
PACAULT . . . . . *Chimie physique.*
SCHOELLER . . . . . *Géologie.*
DAVID . . . . . *Biologie végétale.*
COLMEZ . . . . . *Méthodes mathématiques de la Phys.*
CAMBAR. . . . . *Biologie animale.*
VIGNEAUX . . . . . *Géologie.*
PANOUSE . . . . . *Zoologie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
ARZELIES. . . . . *Physique* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
RIBEREAU-GAYON . . . . . *Oenologie et chimie agricole.*
RISS . . . . . *Mathématiques* (détaché à l'Institut Français au Maroc).
GUIZONNIER . . . . . *Physique.*
HAGET . . . . . *Zoologie expérimentale.*
DIEUZEIDE.
SEMIROT. . . . . *Astronomie.*

CHASTEL . . . . . *Physique nucléaire.*
HAGENMULLER . . . . . *Chimie minérale.*
ALLARD. . . . . *Chimie.*
CREAC'H . . . . . *Biologie animale SPCN.*
LOUDETTE . . . . . *Mécanique physique.*
PATY. . . . . *Chimie.*
BORDES . . . . . *Préhistoire.*
SECHET . . . . . *Botanique.*
LAFARGUE . . . . . *Physique* (C.S.U. de Pau).
BAGANAS . . . . . *Mathématiques.*
VALENTIN . . . . . *Radioélectricité.*
HOARAU. . . . . *Chimie physique.*
LALANDE. . . . . *Chimie appliquée.*
ENNOUCHI . . . . . *Géologie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).

MAURET . . . . . *Chimie organique* (C.S.U. de Pau)
EYME. . . . . *Botanique.*
FRAINNET . . . . . *Chimie organique.*
RUAMPS . . . . . *Physique électronique.*
DESCHAMPS. . . . . *Chimie* (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).

MARCHAND . . . . . *Chimie.*
Mme TISON . . . . . *Calcul des probabilités.*
GOTTIS. . . . . *Géologie approfondie*
LEMANCEAU . . . . . *Chimie.*
CLASTRE . . . . . *Cristallographie physique.*
BLONDEL . . . . . *Mathématiques.*

Maître de Conférences Honoraire :

DE PUYMALY.

Maîtres de Conférences :

SOURISSEAU . . . . . *Chimie MPC-SPCN.*
PEREZ Y JORBA . . . . . *Physique théorique.*
JOUSSOT-DUBIEN . . . . . *Chimie MPC-SPCN.*
Mlle FAURE-MURET . . . . . *Géologie* (détaché à la Faculté des Sciences de Rabat).

Mlle LAFFITTE. . . . . *Physique MGP.*
LOCHET. . . . . *Physique.*
ROCH . . . . . *Physique.*
VALADE . . . . . *Chimie organique.*
VINDT. . . . . *Biologie végétale.*
REGNIER . . . . . *Mathématiques.*
PETIT . . . . . *Physique corpusculaire.*
DESTRIAU.
BARAUD. . . . . *Chimie biologique.*
BOTHOREL. . . . . *Chimie.*
CARDO . . . . . *Psychophysiologie.*
BERTHE . . . . . *Mathématiques* (C.S.U. de Pau).
CLIN . . . . . *Géologie.*
BONNEVAY. . . . . *Physique théorique.*

SIMONOFF	*Chimie physique.*
CHARRU	*Physique MPC.*
DUBOIS	*Physique* (C.S.U. de Pau).
BONASTRE	*Chimie* (C.S.U. de Pau).
LASCOMBE	*Chimie.*
RIMPAULT	*Mathématiques.*
N	*Mathématiques.*
MAYER	*Physique* (C.S.U. de Pau).

Secrétaire Principal :

ARTIGUELONG.

A Monsieur le Professeur A. PACAULT

en témoignage de profonde reconnaissance.

A BERNARD

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour les encouragements, les conseils, les critiques bienveillantes qu'il m'a prodigués au cours des années passées dans son laboratoire.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur GAY qui m'a toujours accueillie dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance et dont j'ai reçu les conseils éclairés.

Monsieur le Doyen BRUS, Monsieur le Professeur CALAS ont bien voulu participer au jury de cette thèse, je les prie d'agréer mes remerciements très respectueux.

Monsieur le Professeur PASCAL, membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de venir juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude et de ma respectueuse admiration.

Je remercie Monsieur le Professeur Mauret dont la compréhension sympathique a facilité l'achèvement de ce travail.

Tous mes camarades de laboratoire et spécialement ceux du groupe de recherches sur le Carbone, m'ont apporté leur aide avec une cordialité jamais démentie, je les en remercie chaleureusement.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les techniciens du laboratoire pour leur aide dévouée et compétente, spécialement à Messieurs Bouvier et Duffour qui ont réalisé les appareils utilisés pour mes travaux.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE DE LA LIAISON DELOCALISEE

■■■

PREMIERE PARTIE

•

Introduction.

Généralités.

INTRODUCTION

La susceptibilité diamagnétique caractérise l'état de polarisation acquis par une substance sous l'influence d'un champ magnétique. Propriété physique tensorielle du second ordre, elle varie avec la direction du champ magnétique dans le cas où la substance est anisotrope; le degré de symétrie du tenseur des susceptibilités diamagnétiques est déterminé par celui de la substance considérée.

Quel que soit l'état physique d'une substance diamagnétique, l'interaction des moments induits dans les molécules est si faible qu'elle est le plus souvent négligeable. Dans ce cas, seule l'orientation relative des molécules, et non leur position relative, intervient dans la grandeur du diamagnétisme observé. La mesure de la susceptibilité de milieux statistiquement isotropes comme les poudres cristallines, les liquides ou les gaz ne permet d'obtenir que la susceptibilité moyenne des molécules. En revanche, la détermination expérimentale du tenseur des susceptibilités cristallines des solides monocristallins permet d'accéder aux susceptibilités principales des molécules, à condition de connaître l'orientation des molécules dans le cristal.

Les travaux les plus complets consacrés à l'étude de l'anisotropie diamagnétique des monocristaux sont dus à Krishnan et ses collaborateurs (1) et à K. Lonsdale (2) . Ils datent principalement des années 1934 à 1939 et font, pour l'étude des composés organiques, une large place aux hydrocarbures aromatiques qui comptent parmi les substances les plus anisotropes. Krishnan et ses collaborateurs ont adapté les méthodes classiques de mesure des couples magnétiques à la détermination des anisotropies dia ou paramagnétiques. La technique de mesure qu'ils ont élaborée se caractérise par une sensibilité remarquable, rarement atteinte par les méthodes habituelles de détermination des susceptibilités magnétiques, qui font généralement appel à des mesures de forces.

Depuis quelques années les recherches concernant la structure électronique des carbones et du graphite ont pris un développement important. Parmi les moyens d'investigation utilisés pour ces recherches, études de résistivité, d'effet Hall, de résonance paramagnétique, l'étude du diamagnétisme occupe une place de choix. En effet, les carbones partiellement graphités, composés d'empilements plus ou moins réguliers de plans graphitiques dont la perfection et l'étendue sont variables, (le graphite «monocristallin» lui-même ne possèdant jamais une structure cristalline parfaite), présentent une anisotropie diamagnétique extrêmement élevée. Cette anisotropie, très supérieure à celle des électrons π partiellement délocalisés des hydrocarbures organiques, est attribuée aux électrons π entièrement délocalisés du réseau graphitique. Le diamagnétisme d'un tel «gaz» de porteurs de porteurs de charges varie en outre de façon remarquable en fonction de la température et l'étude des variations thermiques de la susceptibilité magnétique peut apporter des renseignements sur la structure complexe et encore mal définie des carbones cités (12) (13). Ces carbones se présentant généralement sous forme de poudres cristallines, on ne peut en mesurer que la susceptibilité moyenne. Seul le graphite monocristallin a fait l'objet de mesures directes d'anisotropie. Le pyrocarbone se distingue des carbones partiellement graphités comme les cokes de brai ou les noirs de carbone par une texture très compacte qui offre les caractères d'une forte orientation préférentielle. Sa fabrication n'ayant été mise au point que récemment, l'étude du diamagnétisme du pyrocarbonea été peu développée. Nous avions donc la possibilité d'utiliser la méthode de Krishnan pour étudier de façon précise et détaillée l'anisotropie magnétique des pyrocarbones et sa variation thermique.

Cette étude est l'objet de la première partie du travail présenté ici; elle comporte:

- la réalisation et la mise au point d'un appareil de mesure des anisotropies magnétiques.
- le choix d' un monocristal de référence et la mesure absolue d'une de ses anisotropies.

Il est en effet essentiel que les mesures relatives d'anisotropie soient cohérentes avec les mesures de susceptibilité magnétique données par d'autres techniques utilisant des références diverses.

- l'étude à température ordinaire de l'anisotropie magnétique et de la structure cristallographique d'un pyrocarbone déposé à 2100° C et retraité thermiquement à des températures comprises entre 2100° C et 3000° C; l'étude de la variation thermique de l'anisotropie magnétique de ces pyrocarbones.
- la mesure de l'anisotropie et des susceptibilités principales du graphite monocristallin et de leurs variations thermiques.

Bien que leurs susceptibilités spécifiques soient cinquante à cent fois plus faibles que celles du graphite ou du pyrocarbone, les molécules d'hydrocarbures polyaromatiques condensés présentent également une anisotropie diamagnétique importante. Un certain nombre de ces molécules a été étudié par Krishnan et Lonsdale qui ont mis à profit les résultats des mesures magnétiques pour déterminer dans certains cas favorables la position des molécules dans les cristaux. Si en effet à l'époque de leurs travaux les études théoriques et expérimentales les plus fondamentales sur le magnétisme avaient été publiées, de la systématique de Pascal aux calculs de mécanique ondulatoire (3, 4, 5, 6, 7, 8) le nombre de structures organiques résolues par radiocristallographie était en revanche peu élevé. Krishnan et Lonsdale apportaient donc une information précieuse aux cristallographes qui doivent, pour appliquer la méthode de «choix et d'erreur», se donner a priori une structure approchée du cristal étudié.

On sait que les structures cristallographiques n'ont pu être résolues de façon complète qu'à l'aide de calculatrices électroniques, c'est-à-dire à dater des années 1945 à 1950. Il est désormais possible d'utiliser des structures raffinées pour déterminer les anisotropies moléculaires avec précision. C'est le propos de certaines des études de N. Lumbroso (9) B. Lemanceau (10) et J. de Villepin (11).

La plupart des composés aromatiques cristallisent dans le système monoclinique. Dans ce cas particulier, si l'on connait l'orientation des axes magnétiques moléculaires principaux, les données expérimentales sont surabondantes et permettent de confronter avec acuité résultats magnétiques et cristallographiques. Cependant, les rayons X ne pouvant fournir que la position des atomes dans la maille, le choix des axes principaux de la molécule reste arbitraire. En général, ce sont des considérations de symétrie qui guident le choix de ces axes. En l'absence d'éléments de symétrie dans la molécule, on montre, dans le cas particulier du système monoclinique, qu'il suffit en théorie de connaître la direction d'un seul des axes principaux pour orienter les deux autres dans la molécule.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons cherché quels résultats on peut attendre de l'application pratique de tels calculs. Pour cela, nous avons confronté les données magnétiques et cristallographiques dans le cas de deux molécules aromatiques simples dont la structure est déterminée avec plus ou moins de précision : naphtalène et pyrène. Une telle confrontation exigeant des mesures magnétiques précises et cohérentes, nous avons réuni pour chaque cristal un faisceau de mesures effectuées avec des techniques diverses : mesures d'anisotropie, de susceptibilité moyenne et de susceptibilités principales.

GENERALITES

Lorsqu'une substance homogène isotrope est placée dans une induction magnétique $\vec{B}_o = \mu_o \vec{H}$ (μ_o perméabilité du vide, $\vec{H}$ champ magnétique), elle se polarise et l'induction $\vec{B}$ à l'intérieur de la substance est :

$$\vec{B} = \mu_o \vec{H} + \vec{\mathfrak{I}}$$
$$\vec{\mathfrak{I}} = \vec{M}/V$$

$\vec{\mathfrak{I}}$: vecteur aimantation ou moment magnétique par unité de volume
$\vec{M}$: moment magnétique
V : volume de la substance

Les trois vecteurs $\vec{B}$, $\vec{H}$ et $\vec{\mathfrak{I}}$ ont alors même direction et les vecteurs aimantation et champ sont liés par l'expression linéaire :

$$\vec{\mathfrak{I}} = \kappa \vec{H}$$

Si $\vec{M}$ est le moment magnétique rapporté à l'unité de masse, on peut écrire également

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

L'expression de $\vec{B}$ devient

$$\vec{B} = [\mu_o + \kappa] \vec{H}$$

La grandeur κ, susceptibilité magnétique volumique du milieu, est sans dimensions ; la grandeur χ, susceptibilité spécifique ou massique, au contraire, dépend du système d'unités choisi.

$$\kappa = \chi \rho$$

ρ : masse volumique de la substance

Les corps diamagnétiques, qui se polarisent en sens inverse du champ magnétique, ont une susceptibilité négative.

Dans le cas où la substance est anisotrope, les vecteurs $\vec{M}$ et $\vec{H}$ ne sont pas parallèles et sont liés, non par un scalaire, mais par un tenseur du second ordre ou tenseur des susceptibilités magnétiques.

Par rapport à un référentiel trirectangulaire OXYZ, les composantes du moment $\vec{M}$ en fonction des composantes H_X, H_Y, H_Z du champ $\vec{H}$ sont :

$$\vec{M} \quad \begin{aligned} M_X &= \chi_{XX} H_X + \chi_{YX} H_Y + \chi_{ZX} H_Z \\ M_Y &= \chi_{XY} H_X + \chi_{YY} H_Y + \chi_{ZY} H_Z \\ M_Z &= \chi_{XZ} H_X + \chi_{YZ} H_Y + \chi_{ZZ} H_Z \end{aligned}$$

Par rapport à ce même référentiel les neuf composantes du tenseur des susceptibilités sont

$$\begin{vmatrix} \chi_{XX} & \chi_{YX} & \chi_{ZX} \\ \chi_{XY} & \chi_{YY} & \chi_{ZY} \\ \chi_{XZ} & \chi_{YZ} & \chi_{ZZ} \end{vmatrix}$$

Ces composantes, représentées globalement par le symbole χ_{ki} dépendent du trièdre de référence. Si dans le référentiel OXYZ elles ont pour valeur χ_{ki}, dans un deuxième référentiel trirectangulaire Oxyz, elles sont telles que

$$\chi_{lm} = \sum_{lm} \alpha_{km} \alpha_{il} \chi_{ki}$$

Les indices i et k sont relatifs au référentiel OXYZ
Les indices l et m sont relatifs au référentiel Oxyz
α_{il}, α_{km} sont les neuf cosinus directeurs liant les trièdres OXYZ et Oxyz

Le tenseur des susceptibilités magnétique est symétrique : $\chi_{ki} = \chi_{ik}$ on le démontre à l'aide du premier principe de la thermodynamique.

Les vecteurs $\vec{M}$ et $\vec{H}$ étant liés par une relation linéaire, il existe nécessairement un référentiel, et un seul, par rapport auquel les composantes non diagonales du tenseur des susceptibilités sont nulles, le tenseur se réduit aux termes diagonaux $\chi_{XX}, \chi_{YY}, \chi_{ZZ}$. Les trois axes de ce référentiel sont appelés «axes principaux d'aimantation» ou «axes de susceptibilité principale». Lorsque le support du vecteur champ est un axe principal, les vecteurs champ et moment magnétique sont parallèles. Les termes diagonaux du tenseur principal, $\chi_{XX}, \chi_{YY}, \chi_{ZZ}$, dénommés plus simplement χ_1, χ_2, χ_3, sont les susceptibilités principales de la substance anisotrope.

On peut calculer la grandeur du moment dans la direction du champ. Elle est égale à la somme des projections sur la direction du champ des composantes du moment $\vec{M}$. On définit ainsi la susceptibilité dans la direction du champ, χ_H, telle que

$$M_H = \chi_H H$$

Si α, β, γ, sont les cosinus directeurs du vecteur champ par rapport à X, Y, Z, on a :

$$M_H = M_X \alpha + M_Y \beta + M_Z \gamma$$

$$M_H = (\chi_{XX}\alpha^2 + \chi_{YY}\beta^2 + \chi_{ZZ}\gamma^2 + 2\chi_{XY}\alpha\beta + 2\chi_{YZ}\beta\gamma + 2\chi_{XZ}\gamma\alpha)\, H$$

$$M_H = \chi_H H$$

Dans le cas des poudres cristallines pseudo-isotropes on mesure une susceptibilité moyenne $\chi_H = \overline{\chi}$ indépendante de la direction du champ telle que

$$\chi_H = \overline{\chi} = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)/3$$

Il en est de même pour les molécules anisotropes en phase liquide ou gazeuse, l'énergie d'orientation par le champ étant très inférieure à l'énergie d'agitation thermique à température ordinaire :

$$\chi_H = \overline{\chi} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3$$

K_1, K_2, K_3, désignent les susceptibilités principales des molécules.

RELATION ENTRE AXES CRISTALLINS ET AXES MAGNETIQUES PRINCIPAUX

La structure d'un cristal et l'anisotropie de ses propriétés physiques représentables par un tenseur du deuxième ordre sont étroitement liées. Les propriétés physiques ne doivent pas être affectées par un changement d'orientation correspondant à une symétrie du cristal, il en résulte une réduction du nombre de composantes du tenseur plus ou moins importante suivant le degré

de symétrie du système cristallin considéré :

Système triclinique : *il n'existe pas de relation entre les axes cristallins et magnétiques*

Système monoclinique : *l'axe binaire est un axe magnétique principal du cristal*

Système orthorhombique : *les 3 axes binaires sont les axes magnétiques principaux du cristal*

Système rhomboédrique
Système quadratique
Système hexagonal
Système cubique
} *l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de chacun de ces systèmes est un axe magnétique principal de révolution*

DETERMINATION DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES PAR LA METHODE DU COUPLE

La densité volumique d'énergie libre emmagasinée dans l'espace où règne un champ magnétique $\vec{H}$ est :

$$\int_0^{\vec{B}} \vec{H}\, d\vec{B}$$

Si le volume considéré contient une substance de susceptibilité κ la densité d'énergie devient

$$\int_0^{\vec{H}} \vec{H}\, d(\mu_o \vec{H} + \vec{\mathfrak{I}}) = \int_0^{\vec{H}} \vec{H}\, d(\mu_o + \kappa)\, \vec{H}$$

Dans le cas où la substance est dia ou paramagnétique, la susceptibilité magnétique est indépendante du champ magnétique :

$$\int_0^{\vec{B}} \vec{H}\, d\vec{B} = \frac{\mu_o}{2} H^2 + \frac{1}{2} \kappa H^2$$

Le troisième terme de cette expression est la densité d'énergie libre $\frac{\Delta A}{r}$ emmagasinée par la substance soumise au champ $\vec{H}$.
L'unité de volume de la substanceest soumise à une force $\vec{F}$ et un couple Γ qui peuvent s'évaluer comme suit en fonction d'un déplacement infinitésimal de la substance

$$F_x = \frac{-\partial (-\Delta A)}{\partial x} \quad ; \quad F_y = \frac{-\partial (-\Delta A)}{\partial y} \quad ; \ldots$$

$$\Gamma = \frac{-\partial (-\Delta A)}{\partial \alpha} \quad , \ldots$$

x, y, ..., α, ... : directions ou angle selon lesquels s'effectue le déplacement infinitésimal de la substance

Si le champ est indépendant de x, y, z c'est-à-dire s'il est uniforme, la force $\vec{F}$ est nulle.
Si la substance placée dans le champ magnétique homogène est anisotrope le vecteur champ et le vecteur aimantation ne sont en général pas parallèles et le couple magnétique

n'est pas nul. L'expression de ce dernier est la suivante :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \times \vec{H}$$

La mesure des anisotropies magnétiques et par conséquent des susceptibilités principales est fondée sur la mesure du couple magnétique. *

Soit un cristal diamagnétique de masse unité pouvant tourner librement autour d'un axe O Z et placé dans un champ magnétique uniforme $\vec{H}$ de direction perpendiculaire à O Z. O X et O Y sont deux directions liées au cristal et formant un trièdre trirectangle avec O Z O x y z référentiel des susceptibilités principales $\chi_1\ \chi_2\ \chi_3$ et O X Y Z, sont liés par les cosinus directeurs :

	x	y	z
X	a_1	b_1	c_1
Y	a_2	b_2	c_2
Z	a_3	b_3	c_3

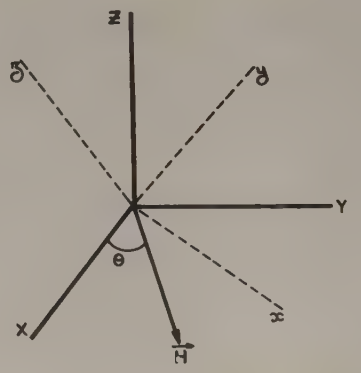


Fig. 1

Les composantes du champ dans le référentiel O X Y Z sont les suivantes

$$\vec{H} \quad \begin{aligned} H_X &= H \cos\theta \\ H_Y &= H \sin\theta \\ H_Z &= 0 \end{aligned}$$

* Les relations qui ont été données dans ces «généralités» sont valables lorsque les grandeurs citées sont exprimées en unités rationalisées. Cependant, l'habitude veut qu'on exprime les susceptibilités en unités électromagnétiques. C.G.S. non rationalisées ; nous nous conformerons à cet usage dans la suite de l'exposé, l'introduction du système M K S A rationalisé par exemple conduisant à des chiffres dont l'ordre de grandeur serait par trop différent de celui qu'on trouve dans toutes les publications consacrées au magnétisme et obligerait à des conversions fastidieuses et inutiles.

Celles du tenseur des susceptibilités principales dans le même système sont :

$$\chi_{XX} = \chi_1 a_1^2 + \chi_2 b_1^2 + \chi_3 c_1^2$$

$$\chi_{YY} = \chi_1 a_2^2 + \chi_2 b_2^2 + \chi_3 c_2^2$$

$$\chi_{XY} = \chi_1 a_1 a_2 + \chi_2 b_1 b_2 + \chi_3 c_1 c_2$$

(on limite le nombre de composantes à celles qui sont utiles dans la suite des calculs.)

et celles du moment magnétique $\vec{M}$ sont :

$$M_X = \chi_{XX} H_X + \chi_{YX} H_Y$$

$$M_Y = \chi_{XY} H_X + \chi_{YY} H_Y$$

$$M_Z = \chi_{XZ} H_X + \chi_{YZ} H_Y$$

L'énergie libre induite par le champ dans le cristal vaut ainsi

(1) $$-\Delta A = -\frac{H^2}{2}\left(\chi_{XX}\cos^2\theta + \chi_{YY}\sin^2\theta + 2\chi_{XY}\sin\theta\cos\theta\right)$$

Le couple magnétique $\vec{\Gamma} = \vec{M} \times \vec{H}$ a trois composantes $\Gamma_X, \Gamma_Y, \Gamma_Z$, dans le référentiel O X Y Z ; la suspension étant effectuée selon OZ, seule intervient la composante Γ_Z

(2) $$\Gamma_Z = -\frac{\partial(-\Delta A)}{\partial\theta} = M_X H_Y - M_Y H_X = \frac{H^2}{2}\left[2\chi_{XY}\cos 2\theta - (\chi_{XX} - \chi_{YY})\sin 2\theta\right]$$

La position d'équilibre stable du cristal correspond à une énergie libre minimale, donc à une composante Γ_Z du couple magnétique nulle, elle est caractérisée par l'angle θ_e tel que :

(3)

$$\operatorname{tg} 2\theta_e = \frac{2\chi_{XY}}{\chi_{XX} - \chi_{YY}}$$

D'autre part, il existe nécessairement dans le plan OXY, deux axes normaux OX' et OY' tels que le terme $\chi_{X'Y'}$ soit nul. Dans ce système d'axes l'expression du couple devient :

θ' : angle de l'axe O X ' avec le champ $\vec{H}$

(4) $$\Gamma_Z = -\frac{H^2}{2}\left(\chi_{X'X'} - \chi_{Y'Y'}\right)\sin 2\theta'$$

Lorsque la suspension est effectuée parallèlement à un axe de susceptibilité principale, soit par exemple Oz parallèle à O Z, il n'est plus nécessaire d'utiliser deux référentiels distincts dans le cristal, Oxyz et O X Y Z sont confondus, il en résulte que

$$\chi_{XX} = \chi_1 \; ; \; \chi_{YY} = \chi_2 \; ; \; \chi_{ZZ} = \chi_3 \; ; \; \chi_{XY} = 0$$

$$-\Delta A = -\frac{H^2}{2} (\chi_1 \cos^2\theta + \chi_2 \sin^2\theta)$$

(5) $$\Gamma_Z = -\frac{H^2}{2} (\chi_1 - \chi_2) \sin 2\theta$$

L'angle θ_e caractérisant la position d'équilibre du cristal est alors tel que $\operatorname{tg} 2\theta_e = 0$: $\theta_e = 0$ ou $\theta_e = \pi/2$. Supposons que χ_1 désigne la plus grande susceptibilité cristalline en valeur algébrique, l'énergie $-\Delta A$ sera minimale lorsque $\theta_e = 0$, l'axe de susceptibilité χ_1 s'oriente parallèlement au champ.

Connaissant la valeur du champ, on voit, formules *(4)* ou *(5)*, qu'il suffit de mesurer la composante Γ_Z du couple magnétique agissant sur le cristal ainsi que l'angle θ' du champ avec l'axe OX', pour déterminer la valeur de l'anisotropie $\chi_{X'X'} - \chi_{Y'Y'}$.

Krishnan et ses collaborateurs (1a, 1b) ont donné deux méthodes de mesure de ce couple : la première, méthode d'oscillation est d'un emploi limité et délicat ; la seconde est plus communément utilisée et repose sur le principe suivant :

Le cristal est suspendu à un point fixe par l'intermédiaire d'un fil de torsion, le plus souvent un fil de quartz de faible diamètre, parallèlement à un de ses axes cristallins ; il est placé dans un champ magnétique* horizontal $\vec{H}$ dont la direction est mobile autour d'un axe vertical. On dénomme respectivement Γ_M et Γ_T le couple magnétique et le couple de torsion auxquels le cristal est soumis.

Pour une orientation convenable du champ, prise comme orientation de référence, la torsion du fil de quartz est nulle, $\Gamma_T = 0$; la position d'équilibre du cristal est alors telle que l'axe magnétique de plus grande susceptibilité dans le plan horizontal soit parallèle au champ, $\Gamma_M = 0$. A une rotation α de la direction du champ correspond une nouvelle position d'équilibre du cristal pour laquelle les couples égaux Γ_M et Γ_T ne sont plus nuls. Soit θ l'angle des directions du champ et de l'axe de plus grande susceptibilité, l'angle de rotation du fil de quartz est égal à $\alpha - \theta$. On peut écrire

(6) $$\Gamma_M = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi \sin 2\theta = \Gamma_T = C(\alpha - \theta)$$

C : constante de torsion du fil de quartz
α : angle de rotation du champ
θ : angle de la direction de plus grande susceptibilité avec la direction du champ
m : masse du cristal
M : masse molaire du cristal
$\Delta\chi$: anisotropie dans le plan horizontal
H : champ magnétique

L'étude de l'équilibre du cristal en fonction de l'angle α a été détaillée dans les thèses de N. Lumbroso (9) et B. Lemanceau (10). Rappelons que pour des valeurs de C, m, H et $\Delta\chi$ telles que

(7) $$P = \frac{1}{C^2} \frac{m H^2}{M} \Delta\chi \geqslant \frac{1}{2}$$

* homogène

l'angle α ne peut pas prendre des valeurs indéfiniment croissantes ; il existe en effet une valeur critique α_c de l'angle de rotation à partir de laquelle l'équilibre du cristal devient instable ; une augmentation infime de cet angle provoque le brusque retour du cristal à sa position d'équilibre initiale

$$(8) \qquad C(\alpha_c - \theta_c) = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi \sin 2\theta_c$$

Si la constante P est suffisamment élevée pour que l'angle α soit égal ou supérieur à 12 radians, on démontre que l'angle θ_c peut être assimilé à $\pi/4$ sans que l'erreur relative commise sur la différence $\alpha_c - \theta_c$ soit supérieure à 10^{-3}. Dans ces conditions au moment précis de la rupture de l'équilibre, la relation

$$(9) \qquad C(\alpha_c - \pi/4) = \frac{m}{2M} H^2 \Delta\chi$$

est vérifiée.

La mesure de l'angle critique α_c permet donc celle de l'anisotropie $\Delta\chi$

On doit remarquer que cet exposé de la méthode de mesure du couple magnétique ne suit pas exactement celui de Krishnan (1 b) qui suppose fixe la direction du champ, et mobile l'extrémité supérieure du fil de quartz ; les dispositions relatives du cristal, de son support et du champ restent cependant les mêmes et les formules *(6)* *(8)* et *(9)* sont également valables, l'angle α_c représente alors l'angle de rotation de l'extrémité supérieure du fil de quartz.

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE I

. 1 *a)* K. S. KRISHNAN, B.C. GUHA et S. BANERJEE
Phil. Trans. Roy. Soc. A *231* 1933 p.235

b) K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE
Phil. Trans. Roy. Soc. A *234* 1934 - 35 p. 265

. 2 *a)* K. LONSDALE et K. S. KRISHNAN
Proc. Roy. Soc. London 1936 A *156* 597

b) K. LONSDALE
Proc. Roy. Soc. A *171,* 1939 p. 541 - 568

. 3 P. PASCAL *Ann. Chim.phys ;* 1910, *19 ;* 5 ; 1912, *25,* 289 ; 1913, *29,* 218.

. 4 P. LANGEVIN *Ann. Chim. phys.* 1905, 5, 70
J. Phys. 1905, 4, 678.

. 5 L. PAULING *Proc. Roy. Soc.* London, 1927, A *114,* 181.

. 6 J. H. VAN VLECK *the theory of electric and magnetic susceptibilities* Oxford Univ.Press, 1932.

. 7 J. C. SLATER *Phys. Rev.*1930, *36,* 57.

. 8 E. C. STONER *Magnetism and Matter* Cambridge, 1934.

. 9 N. LUMBROSO *Ann. Chim.* (Paris) (13) - 1 687 - 744, 1956.

.10 B. LEMANCEAU *Thèse* Bordeaux 1958.

.11 J. de VILLEPIN *Thèse* Bordeaux 1963.

.12 A. MARCHAND *Ann. Chim.* 1957 (13) 2 469.

.13 A. MARCHAND *Proc. Con F. Carbon 6 th* Pittsburgh 1963.

* * *

DEUXIEME PARTIE

•

Appareil de mesure des anisotropies magnétiques.

Mesure absolue d'une anisotropie magnétique.

CHAPITRE A - APPAREIL DE MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES

Nous avons construit un appareil de mesure des anisotropies magnétiques inspiré de la seconde méthode de mesure du couple due à Krishnan et décrite dans la partie précédente A l'inverse des appareils déjà existants (3) (4) (5) fondés sur cette méthode, le cristal est suspendu à un point fixe et placé dans un champ magnétique uniforme horizontal pouvant tourner autour d'un axe vertical.

DESCRIPTION fig 1a et 1 b

1) L'aimant et son système d'entrainement.

Le champ magnétique est produit par un aimant permanent, sa stabilité ne pose ainsi aucun problème.Les caractéristiques essentielles de l'aimant sont les suivantes : diamètre des pièces polaires : 140 mm ; largeur de l'entrefer (variable si nécessaire) : 70 mm ; champ magnétique dans cet entrefer : 2500 gauss.

L'aimant 18 repose sur un plateau tournant 19 par rapport à un socle 20 lui-même fixé à un chariot 21 mobile sur des rails 22 horizontaux.

2) système de suspension du cristal.

La «tête» d'anisotropie, indépendante du système d'entrainement de l'aimant pour assurer une stabilité maximale, est une partie importante de l'appareil. Elle supporte le cristal qu'on étudie et tous les dispositifs nécessaires aux mesures. La mobilité de l'aimant rend obligatoire cette disposition qui, par ailleurs, facilite et simplifie les manipulations. La tête est en bronze. Elle est traversée en son centre par un mandrin cylindrique 12 en bronze, qui peut tourner autour de son axe ; une tige en laiton 13 coulisse dans le mandrin. Elle supporte le fil de quartz auquel est collé le cristal.

Deux tiges en laiton 14 viennent se loger dans la tête, de part et d'autre du mandrin 12. Elles servent à guider le tube de protection 15 en pyrex, lorsqu'on le met en place après avoir suspendu le cristal.

La protection électrostatique du cristal est assurée par un manchon en laiton ou cylindre de Faraday 16 relié à la terre, ou dans certains cas, par une argenture déposée intérieurement sur la partie inférieure du tube 15.

La rotation éventuelle du cristal est repérée par une aiguille 3 fixée au mandrin 12, et se déplaçant sur un cercle gradué 4.

L'ajutage 5 permet de faire le vide dans l'enceinte de mesure. Un rodage 6 verre-bronze raccorde de façon étanche le tube 15 à la tête de l'appareil. La nécessité de modifier la position du cristal une fois sous vide impose la présence du rodage métal-métal 6'(fig. 1b).

3) système optique

L'observation du cristal ne peut être directe (présence de la cage de Faraday, mobilité de l'aimant).

Deux bras fixés à la partie supérieure de l'appareil supportent la source 7 et les lunettes 1 et 10. Les miroirs 8 et 9 sont accolés à la partie inférieure de la tête sur deux faces planes opposées inclinées à 45° sur l'horizontale.

Le cristal est éclairé en lumière sensiblement parallèle à l'aide de la source 7 par l'intermédiaire du miroir 8 et du miroir 17 porté par le fond du tube de protection.

Le miroir 9 renvoie les rayons lumineux dans la direction X X'. Un montage revolver permet soit d'observer le cristal à l'aide de la lunette 10, soit d'en former l'image réelle et agrandie sur le dépoli 2 de la lunette 1. L'orientation précise du cristal est déterminée au moyen de la lunette 10 qui possède un réticule et un cercle gradué 11 avec vernier.

Les parties mobiles de l'appareil sont entièrement indépendantes de la suspension du cristal. La rotation de ce dernier, entrainée par celle de l'aimant est donc pure de tout mouvement parasite : oscillations, vibrations, précession autour de l'axe de rotation, comme ce peut être le cas lorsque le cristal est entrainé directement. C'est là un des avantages es-

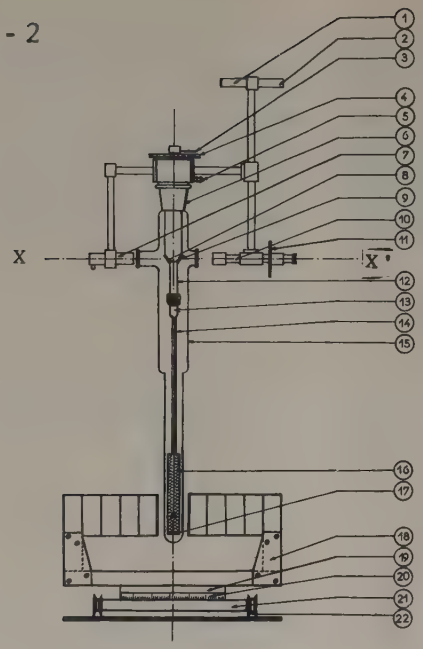


fig. 1a

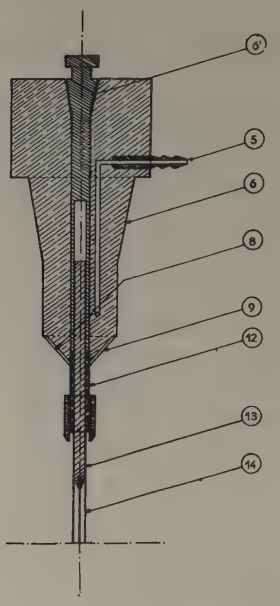


fig. 1b

sentiels, avec la simplicité des moyens mis en oeuvre, de la disposition originale qui a été adoptée pour la construction de cet appareil. La reproductibilité des mesures effectuées ainsi s'est avérée excellente (écarts de 1 à 2° entre plusieurs mesures identiques pour des angles critiques de rotation allant de 60 à 80 π). Signalons en outre, la facilité des manipulations nécessitées par les mesures. Enfin dans le cas où l'on opère à basse température, donc sous pression très réduite, le maintien du vide dans le tube de protection ne pose aucun des problèmes suscités d'habitude par le mouvement de rotation de la suspension du cristal, celle-ci restant, dans le cas présent, immobile en cours de mesure.

Les mesures ne sont évidemment comparables entre elles que si l'axe de rotation du plateau, l'axe de suspension du cristal et l'axe de symétrie de l'aimant sont confondus. Cela exige un réglage soigneux mais définitif, lors de la mise en place de l'appareil.

TECHNIQUE DE MESURE A TEMPERATURE ORDINAIRE

Le fil de quartz est collé à la tige 13 et prolongé par un fil de verre à l'extrémité duquel on colle le cristal orienté convenablement. La tige 13 est introduite dans 12 à une hauteur telle que le centre du cristal soit au centre de la zone uniforme du champ, puis on met en place le tube de protection 15.

Le plateau 19 est bloqué dans la position 0°. L'aimant est amené en position de mesure, c'est-à-dire à l'extrémité I des rails. L'orientation initiale du cristal est quelconque par rapport à la direction du champ . La torsion du fil de quartz n'est donc, en général, pas nulle. On la supprime de la façon suivante : dès que le cristal est stabilisé on repère sa position en amenant le réticule de la lunette 10 à coincider avec l'image d'une arête cristalline. L'aimant est ensuite repoussé à l'extrémité II, opposée des rails. En l'absence de champ le cristal reprend sa position initiale ; par une rotation convenable de la tête de torsion on ramène l'arête repérée sur le fil du réticule. Cette manipulation est répétée jusqu'à ce que le cristal soit parfaitement orienté.

L'aimant est placé à nouveau dans la position I, le plateau débloqué est tourné jusqu'à obtenir la rupture de l'équilibre du cristal. L'angle dont a tourné l'aimant à cet instant précis est l'angle critique α_c.

L'appareillage est complété par deux fours et un cryostat qui permettent de prospecter un domaine de température s'étendant de 77° K à 2500° K.

MESURES D' ANISOTROPIE A HAUTE TEMPERATURE

Pour convenir à la mesure des anisotropies un four doit répondre à deux conditions impératives : un encombrement réduit, le diamètre extérieur étant imposé par les dimensions limitées de l'entrefer de l'aimant permanent ; un refroidissement parfait de la paroi extérieure, tout échauffement des pièces polaires devant être évité.

L'obtention des températures inférieures à 1500° K est aisée. Par contre, dès qu'on veut dépasser 1800°-2000° K les moyens à mettre en oeuvre sont beaucoup plus importants. Nous avons donc réalisé successivement deux fours : le premier à résistance métallique est destiné aux températures inférieures à 1200° K ; le second, à resistor de graphite permet l'obtentiondes températures comprises entre 1000° et 2500° K.

1) Four 298°-1200° K (fig. 2)

Le four se compose essentiellement d'un cylindre de silice de 18 mm de diamètre intérieur, de 250 mm delong, portant sur sa paroi extérieure une rainure hélicoïdale qui reçoit la résistance métallique de chauffage. Le refroidissement de la paroi extérieure du four est assuré par une chemise cylindrique coaxiale à double paroi en cuivre parcourue par une circulation d'eau; sa longueur et son diamètre extérieur sont respectivement 160 mm et 52 mm ; une feuille de mica l'isole de la résistance. Un rodage plan en pyrex est fixé au moyen d'un lut à l'extrémité supérieure du tube de silice; il permet de raccorder le four au tube de protection de façon étanche. Un thermocouple chromel-alumel est introduit par la base du four dans l'axe du tube de silice de façon que la soudure du thermocouple soit située audessous du cristal étudié. L'alimentation de la résistance s'effectue en courant continu sous une tension de 110 volts. Les arrivées d'eau et de courant sont situées à la partie supérieure du four, l'aimant devant effectuer des rotations complètes autour de ce dernier.

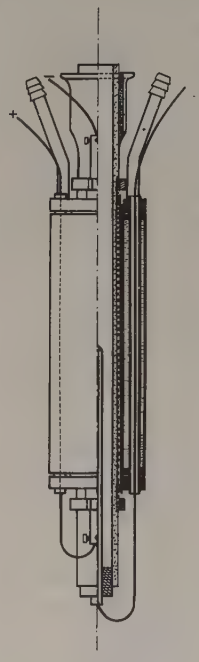


Fig. 2

2) Four 1000°-2500° K (fig. 3)

Le four est constitué d'une résistance cylindrique en graphite 9 (longueur 300 mm, diamètres16-20 mm) entourée d'une chemisecylindrique coaxiale 10 de 60 mm de diamètre extérieur. Cette chemise à double paroi est refroidie par une circulation d'eau. Deux plaques en laiton 7 et 11 en ferment les extrémités et portent deux presse-étoupe 3 et 13 qui assurent par l'intermédiaire de poudre de graphite 4 le contact électrique entre les plaques d'arrivée de courant et la résistance de graphite *. Ce procédé permet de réduire considérablement la détérioration des tubes de graphite provoquée au niveau des arrivées de courant par les différences de dilatation du laiton et du graphite. Les presse-étoupe sont refroidis par une circulation d'eau. 5, 12.

Un rodagesphériquemétallique dont la base est également refroidie 2 prolonge le presse-étoupe 3 et permet de raccorder le four au tube de protection de l'appareil d'anisotropie. L'extrémité inférieure du four est fermée à l'aide du bouchon 15 soit par un disque en silice, soit par une rondelle en klingerite portant la gaine en silice qui protège les thermocouples. L'ajutage 14 permet de balayer le four par un courant de gaz inerte. Les amenées d'eau et de

* Procédé mis au point au Batelle Institute

courant 16 et 17 se font à la partie supérieure du four. Une couche calorifuge de noir de carbone épaisse d'un centimètre, est disposée entre la résistance et la gaine de refroidissement. L'étanchéité du montage est assurée par des joints toriques en caoutchouc.

La paroi extérieure du four sert de conducteur électrique ; la symétrie de l'ensemble des conducteurs est ainsi parfaitement cylindrique, aucune composante horizontale du champ induit par le courant ne peut se superposer au champ de l'aimant permanent.

Le four, dont la résistance est voisine de 2.10^{-2} ohm est alimenté par un transformateur sous une tension de 2 à 10 volts. Le réglage du courant, qui peut varier entre 100 et 500 ampères, s'effectue par le primaire du transformateur au moyen d'un régulateur d'induction.

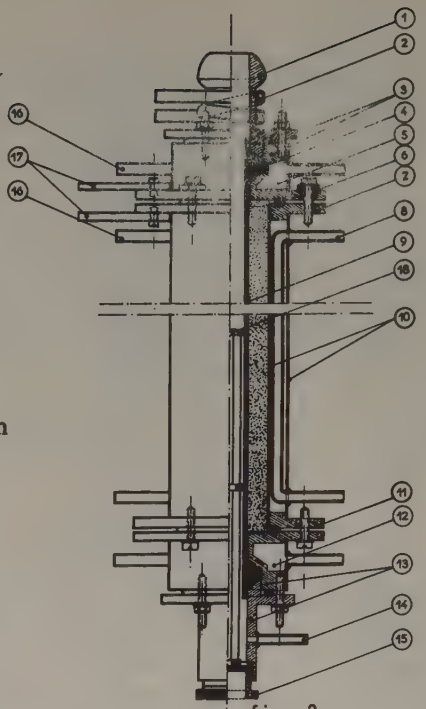


fig. 3

3) Mesure des températures

Jusqu'à 1600° K, on utilise pour mesurer les températures un thermocouple platine-platine rhodié, situé dans la moitié inférieure du four ; trois rondelles de graphite 18 traversées par trois tiges de tungstène guident la gaine de protection du thermocouple immédiatement au-dessous du cristal étudié. Le thermocouple est relié par l'intermédiaire d'un inverseur soit à un potentiomètre au 5/100 mV, soit à un enregistreur.

L'utilisation du thermocouple est limitée à 1600° K. A partir de cette température on emploie un pyromètre Ribaud à disparition de filament. L'observation se fait par l'intermédiaire du système optique de l'appareil d'anisotropie modifié pour la circonstance : un miroir vertical ajouré en son centre est interposé entre la lunette et le miroir 8 (fig. 1), il est orienté à 45° sur l'axe de la lunette. Le cristal est observé soit à l'aide de la lunette 10 (fig.1) habituelle, à travers des filtres convenables, soit à l'aide du pyromètre axé à 90° de la lunette. Les dimensions en général très réduites des cristaux étudiés ne permettent pas d'utiliser leur image pour la mesure de la température, le pyromètre est donc mis au point sur la rondelle de graphite 18 au centre de laquelle tourne le cristal. La présence de 2 miroirs et d'une glace sur le trajet du faisceau lumineux nécessite un étalonnage du pyromètre. La précision des mesures est de 2 à 3 %. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée au moyen d'un dispositif électronique amovible adapté sur l'oculaire du pyromètre. Ce dispositif comporte essentiellement 2 photodiodes et deux transistors disposés dans un montage symétrique pour compenser les effets thermiques ; une des diodes est aveuglée, l'autre reçoit le flux lumineux sensiblement monochromatique transmis par le pyromètre. L'énergie d'une radiation de longueur d'onde donnée étant fonction croissante de la température, les variations de la température du four se traduisent par une variation de l'intensité lumineuse qui est enregistrée par l'intermédiaire de la photodiode. Un tel montage malgré une sensibilité remarquable ne peut, bien entendu, être utilisé que dans un but de contrôle mais non de mesure.

Bien qu'on observe un fort gradient de température entre le centre et les extrémités d'un tel four, il existe dans la région médiane une zone de 15 mm de long environ où la température est constante à 10° près. Le cristal est donc disposé au centre du four.

4) Technique de mesure

Le cristal (en l'occurence il s'agit de graphite et de pyrocarbone) est suspendu à une tige rectiligne en tungstène de 3/10 mm de diamètre et de 35 cm de long, raccordée au fil de quartz habituel par un point de colle. L'extrémité de la tige de tungstène recourbée de façon

convenable reçoit le cristal, l'emploi d'une colle étant impossible à température élevée. Les mesures sont effectuées sous une légère pression d'argon sec.

Le four est chauffé en courant alternatif, les vibrations lorsque l'aimant permanent est mis en place sont donc inévitables ; l'emploi d'un raccord souple en chlorure de polyvinyle intercalé sur la longueur du tube de protection les amortit considérablement ; elles ne deviennent gênantes qu'aux intensités très élevées où, sous leur action, les parois de la résistance s'effritent dangereusement.

La tige de tungstène émerge de plusieurs centimètres hors du four de façon que le fil de quartz qui la supporte ne soit pas échauffé à plus de 25° C ; pour éviter l'effet perturbateur des charges électrostatiques (portées par le verre pyrex sec) sur la tige de tungstène, il est nécessaire d'argenter intérieurement le tube de protection et de le relier à la terre.

La difficulté principale des mesures d'anisotropie à température élevée ne réside ni dans les vibrations du four, ni dans les courants de convection qui agitent légèrement le cristal, mais dans l'obligation de maintenir celui-ci au centre du four dans une position rigoureusement déterminée par rapport à l'axe du fil de suspension. En effet, la tige de tungstène qui est placée dans un fort gradient de température se déforme de façon irrégulière. On tourne la difficulté en effectuant après chaque mesure à une température donnée, une mesure de référence à température ordinaire, toutes choses étant égales par ailleurs. Ceci, outre la nécessité de répéter les mesures, allonge considérablement le temps des manipulations.

MESURES D'ANISOTROPIE A BASSE TEMPERATURE

1) Cryostat (fig.4)

Le cryostat utilisé pour la réalisation des températures comprises entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide est d'un modèle simple. C'est, fig. 4 un tube en laiton fileté 4 portant sur sa longueur un enroulement en «thermocoax» chauffant Philips 3. A sa partie supérieure un rodage sphérique en laiton 1 qui lui est relié par l'intermédiaire d'une rondelle en téflon et de 2 joints toriques permet de le raccorder au tube de protection de l'appareil d'anisotropie. Il est fermé à sa base par un disque en laiton 8 traversé en son centre par un thermocouple «thermocoax» 6 dont la gaine est soudée au disque ; un deuxième disque en laiton percé en son centre 5 porté par trois tiges minces 7 guide le thermocouple dans l'axe du tube . L'étanchéité de la fermeture est assurée par un joint en plomb serré entre le premier disque et la base du tube au moyen du bouchon fileté 9. On peut réaliser le vide à l'intérieur du tube par l'intermédiaire de l'ajutage 2. L'appareil, dont l'enroulement chauffant est protégé par une membrane en caoutchouc mince, est plongé dans un récipient en klegecell contenant de l'azote liquide. En réglant l'intensité du courant qui circule dans l'enroulement de façon convenable, on peut réaliser dans l'enceinte de mesure toutes les températures comprises entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide.

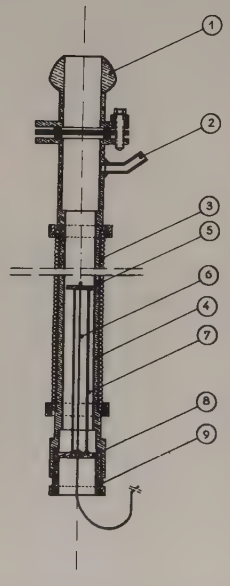


fig. 4

2) Mesure de la température

La température est mesurée à l'aide du thermocouple chromel-alumel 6 dont la soudure est située immédiatement au dessous du cristal étudié.

L'utilisation du laiton permet d'obtenir une température homogène dans une zone étendue. La rondelle de téflon limite la fuite thermique due à la conductibilité thermique élevée du métal.

3) Technique de mesure

Lors des mesures d'anisotropie à basse température la tige de quartz utilisée pour suspendre le cristal doit être assez longue pour émerger largement du cryostat ; il est nécessaire, en effet, que le raccord de la tige au fil de torsion en quartz soit à température ordinaire.

Après avoir réalisé le vide dans l'appareil, on y introduit de l'hydrogène en légère surpression, l'équilibre de température entre le cristal et le tube en laiton s'établit alors rapidement quelle que soit la température de ce dernier.

CHAPITRE B - MESURE ABSOLUE D'UNE ANISOTROPIE MAGNETIQUE

Les mesures courantes d'anisotropie magnétique sont relatives : le cristal étudié est comparé dans des conditions identiques à un cristal d'anisotropie connue, choisi comme référence. Le choix d'un cristal de référence et la mesure absolue de son anisotropie sont donc essentiels.

Krishnan (1) (2) et Lonsdale (7) firent des mesures absolue ou relatives mais ne donnent aucun détail, ni sur ces mesures absolues, ni sur les cristaux de référence utilisés. Plus récemment Leela (8) a utilisé le 135 triphénylbenzène et N.Lumbroso (3) le dibenzyle. Il était donc nécessaire de choisir un cristal de référence et d'en déterminer avec soin et précision l'anisotropie magnétique absolue.

Nous avons choisi l'orthodiphénylbenzène, facile à obtenir en monocristaux orthorhombiques par évaporation lente d'une solution dans l'alcool méthylique à la température ordinaire. Ces cristaux qui ne se subliment pas au cours des mesures, sont transparents, et l'accord à 1°/o près entre leur masse spécifique mesurée et celle calculée à partir des données des rayons X (9) (10) assure d'un minimum d'imperfection; ils sont allongés parallèlement à l'axe b et se présentent le plus couramment sous l'aspect ci-dessous, avec prédominance des troncatures (101) et (201) et absence fréquente des faces (010) et (001), les faces (100), (010), (001) étant rarement bien développées. (fig.5)

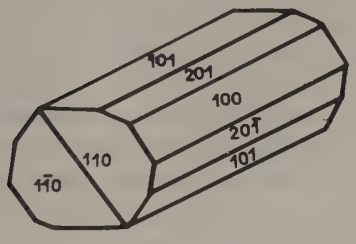


Fig.5

Une telle forme rend la suspension parallèlement à l'axe b particulièrement aisée. L'anisotropie $\chi_a - \chi_c$ a donc été en premier l'objet d'une mesure absolue. La mesure de la différence $\chi_a - \chi_c$ en valeur absolue requiert la mesure absolue de chacun des termes de l'expression I *(9)* soit C, ($\alpha_c - \pi/4$), m, M et H.

De ces 5 grandeurs, les plus délicates à déterminer sont C, constante de torsion du fil de quartz et H, champ magnétique. M, la masse moléculaire du composé, est connue avec une précision de 10^{-5} . La détermination de m, masse du cristal et α_c angle critique ne pose aucun problème particulier.

DETERMINATION DU CHAMP MAGNETIQUE H

A température constante, dans des conditions d'emploi ordinaires, le champ d'un aimant permanent est parfaitement stable durant un laps de temps considérable. Cependant, pour une variation de température de 1°, la variation relative du champ est de 2.10^{-4} . La température de la salle de mesure étant maintenue constante à 2° près, on peut considérer la valeur H du champ comme invariable, avec une précision relative inférieure à 10^{-3}.

La méthode habituelle de mesure des champs magnétiques utilise une bobine exploratrice et un fluxmètre; il est difficile avec un moyen semblable d'effectuer une mesure absolue et précise d'une région bien délimitée du champ. Aussi, le champ H a-t-il été mesuré à l'aide d'un appareil de résonance paramagnétique électronique en utilisant le signal fourni par le diphénylpicrylhydrazyl en poudre dont le facteur g est égal à 2,0036 ± 0,0002. Le signal apparaît lorsque la relation $h\nu = g\beta H$ est vérifiée (β magnéton de Bohr, h constante de Planck, ν fréquence de l'oscillateur); la mesure du champ se ramène donc à celle d'une fréquence. Un ondemètre étalonné donne au 1/1000 pour une détermination absolue, la valeur de la fréquence de l'oscillateur, soit $\nu = 8{,}9.10^9\ s^{-1}$. Le champ H au centre des pièces polaires de l'aimant permanent est donc égal à 3172 ± 3 gauss.

L'utilisation de la résonance paramagnétique électronique a permis de vérifier que les dimensions du volume où le champ est uniforme à 10^{-3} près sont très largement supérieures à

celles des cristaux généralement étudiés.

DETERMINATION DES MASSES

Nous avons utilisé pour la mesure des masses une balance monoplateau Mettler au 1/50mg avec toutes les précautions qu'exige une pesée de précision.

La masse spécifique des cristaux dont on mesure la masse étant de l'ordre de 1,1 à 1,2 il faut tenir compte de la poussée de l'air :

$$m_X = P\left[1 + a\left(\frac{1}{\rho_X} - \frac{1}{\rho_P}\right)\right] \quad ; \quad m_X = P\ (1 + 0{,}00096)$$

m_X : masse du cristal ; P : masse marquée ; a : masse spécifique de l'air
ρ_P : masse spécifique du laiton ; ρ_X = masse spécifique du cristal = 1,164

DETERMINATION DE LA CONSTANTE C

La méthode la plus simple de mesure d'une constante de torsion est une méthode d'oscillation :

$$C = \frac{4\pi^2 I}{T_o^2}$$

I : moment d'inertie du solide suspendu au fil de torsion par rapport à l'axe de suspension
T_o : période d'oscillation

La mesure de C se ramène à une triple détermination : masse, temps, dimensions. Nous avons utilisé comme masses oscillantes une série de billes de roulement calibrées au micron dont les diamètres s'échelonnent entre 2,38 et 3mm et dont les masses sont voisines de celles des cristaux étudiés. Leur moment d'inertie par rapport à l'axe de suspension est :

$$I = \frac{2}{5} M R^2$$

M : masse des billes ; R : diamètre des billes

Un comparateur Solex a permis de contrôler leur sphéricité et de mesurer leur diamètre au micron près. La fixation des billes au fil de quartz est effectuée à l'aide d'araldite à froid en quantité suffisamment réduite pour ne pas nécessiter une correction du moment d'inertie.

La période est mesurée à l'aide d'un chronomètre au 1/10s étalonné à l'aide des tops de l'horloge parlante (qui sont exacts à mieux d'un dixième de seconde).

Trois causes peuvent modifier la période d'oscillation des billes :

- leur ferromagnétisme, s'il existe dans leur voisinage une induction magnétique non négligeable ; on a donc vérifié que l'induction magnétique dans la zone des mesures est inférieure à un gauss.
- les charges électrostatiques à leur surface, qui donnent des mesures incohérentes et peuvent diminuer la période ; on constate que l'effet des charges électrostatiques s'annule pour les très grandes amplitudes, à partir de 10 à 20 π . Les oscillations d'un pendule de torsion sont isochrones quelle qu'en soit l'amplitude. Les amplitudes initiales données aux oscillations de la bille ont en conséquence des valeurs allant de 60 à 80 π . On a vérifié au préalable par des mesures d'angle critique que des torsions de 0 à 100 π ne modifient pas la constante de torsion du fil de quartz dans les conditions où il est utilisé.
- l'amortissement dû au frottement des couches d'air : l'amplitude des oscillations est réduite au dixième de sa valeur initiale au bout de 80 périodes environ ; l'erreur relative

commise en mesurant au lieu de la vraie période T_o, la pseudo-période T du système amorti, est de 10^{-5}. A la précision requise on peut donc écrire $T = T_o$.

DETERMINATION DE L'ANGLE CRITIQUE

La bille ayant servi à la mesure de la constante de torsion est décollée dans l'acétone, puis l'extrémité libre du fil de quartz est recollée à une courte tige de verre ; en contrôlant cette opération à l'aide d'une lunette grossissante, on peut procéder de manière à ne pas tolérer une modification de la longueur du fil supérieure à 1 ou 2/10mm. L'erreur relative commise est donc inférieure à 10^{-3} pour les fils utilisés dont la longueur varie entre 25 et 40cm. Le cristal est fixé à l'extrémité de la tige de verre parallèlement à l'axe cristallin b.

La mesure de l'angle critique ne présente aucune difficulté particulière, il est par contre difficile de déceler puis d'éliminer toutes les causes d'erreur systématique qui peuvent l'entacher.

Les dimensions du volume homogène du champ au centre des pièces polaires sont importantes comparées à celles des monocristaux ; le centrage de l'appareil a été vérifié avec soin ; on n'a donc pas à redouter les effets d'un centrage défectueux.

Lorsque l'aimant est placé dans la position II, à 150 cm environ du cristal, la valeur du champ dans la zone du cristal est inférieure à 4 gauss. Compte tenu des caractéristiques des fils de quartz et des cristaux, la précision avec laquelle on annule la torsion initiale du fil de quartz n'est limitée, dans un champ aussi faible, que par celle de la lunette de visée, soit 3 à 6 minutes. La torsion résiduelle du fil de quartz est donc négligeable.

Le verre étiré est souvent anisotrope perpendiculairement à la direction d'étirement, bien que les baguettes de verre utilisées soient lavées dans l'acide chlorhydrique avant d'être étirées. Seules les tiges de verre isotropes sont retenues, sans quoi on superposerait facheusement à l'anisotropie diamagnétique du cristal, celle de la tige dont on ne saurait pas corriger l'effet avec précision.

Le cristal porte des charges électrostatiques dont l'influence pertubatrice peut être importante. On diminue cette dernière en plaçant le cristal dans l'axe du cylindre de Faraday relié à la terre. L'effet des charges étant le plus souvent incohérent, on l'élimine en répétant les mesures et en rejetant les résultats aberrants.

Les composés sont cristallisés à l'abri de la poussière mais il arrive qu'ils soient souillés en cours de montage par une impureté ferromagnétique indiscernable dont la présence se manifeste par le phénomène suivant : l'angle critique n'est pas le même suivant qu'on tourne l'aimant dans un sens ou dans le sens opposé. On se met à l'abri d'une erreur de ce genre en éliminant les couples de mesures où l'on constate un écart supérieur à 1/1000 pour deux sens opposés de rotation de l'aimant.

Seuls les cristaux monocristallins entre polaroïds croisés, et optiquement clairs, sont retenus pour les mesures. L'absence de vacuoles est confirmée par des mesures de densité.

Toutes ces considérations, valables lors d'une mesure absolue, le sont également lors de toute mesure relative d'anisotropie.

Les cristaux d'orthodiphénylbenzène sont en forme de prisme allongé suivant l'axe b ; cet axe est de la sorte très facilement repérable et l'erreur maximale qu'on puisse commettre sur la suspension ne dépasse pas 1°, écart pour lequel l'erreur relative sur χ_c est de 6.10^{-5} donc négligeable.

RESULTATS

Nous avons effectué la mesure absolue de l'anisotropie de l'orthodiphénylbenzène avec 4 cristaux, 4 fils et 4 billes différents. Les résultats sont groupés dans le tableau I*. La dispersion des résultats est de 1,5 pour mille

*Toutes les valeurs de susceptibilité sont données au facteur 10^{-6} près en uém cgs

$$\chi_a - \chi_c = 90{,}19 \pm 0{,}13 \text{ à } 20^\circ \text{ C}$$

On donne à titre indicatif l'erreur calculée sur l'anisotropie $\chi_a - \chi_c$

$$\frac{\Delta(\chi_a - \chi_c)}{\chi_a - \chi_c} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta(\alpha_c - \pi/4)}{(\alpha_c - \pi/4)} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{2\Delta H}{H}$$

$$C = \frac{8\pi^2 M_b R^2}{5T^2} \quad ; \quad \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta M_b}{M_b} + \frac{2\Delta R}{R} + \frac{2\Delta T}{T}$$

L'ordre de grandeur des différentes erreurs relatives est le suivant :

$$\frac{\Delta C}{C} \approx 3{,}3 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad \frac{\Delta(\alpha_c - \pi/4)}{(\alpha_c - \pi/4)} \approx 10^{-3} \quad ; \quad \frac{\Delta m}{m} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad \frac{\Delta H}{H} \approx 10^{-3}$$

On trouve : $\Delta(\chi_a - \chi_c)/(\chi_a - \chi_c) = 7 \cdot 10^{-3}$ soit, la valeur moyenne de $(\chi_a - \chi_c)$ étant égale à 90,19, $\Delta(\chi_a - \chi_c) = 0{,}65$.

TABLEAU I

Fil (ø 7 μ)	ø bille mm	M bille mg	I. 10^4 cgs	T s	C. 10^4 cgs	m cristal mg	$\alpha_c - \frac{\pi}{4}$	$\chi_a - \chi_c$
n° 1	2,778	87,60	6,760	5,558	8,638	93,89	12275°	90,18
n° 2	2,778	87,60	6,760	5,254	9,667	93,30	10890°	90,09
n° 3	2,778	87,55	6,756	6,199	6,941	71,67	11636°	90,04
n° 4	2,379	55,06	3,116	3,773	8,640	41,69	5465°	90,44

en moyenne $\chi_a - \chi_c = (90{,}19 \pm 0{,}13)$

DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES χ_a, χ_b, χ_c DE L'ORTHODIPHENYLBENZENE

1) Mesure relative des anisotropies $\chi_b - \chi_a$ et $\chi_c - \chi_b$

A titre complémentaire, nous avons mesuré en valeur relative par rapport à l'anisotropie $\chi_a - \chi_c$ precedemment déterminée, les anisotropies $\chi_b - \chi_a$ et $\chi_c - \chi_b$ de l'orthodiphénylbenzène.

Les cristaux d'orthodiphénylbenzène préparés par cristallisation dans l'alcool méthylique ne possèdent pas de face (001) et les faces (100) sont très peu développées. Pour effectuer les suspensions parallèlement aux axes a et c, nous avons utilisé une platine de Fedorov montée sur un microscope de Des Cloizeaux dont le corps est remplacé par une pièce de guidage permettant de maintenir une tige de verre dans l'axe exact du microscope (6).

Les résultats obtenus pour deux fils de quartz différents et 5 cristaux de masse variant de 20 à 90 mg donnent les rapports moyens :

$$R_1 = \frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_c - \chi_a} = 0,2337 \pm 0,0005$$

$$R_2 = \frac{\chi_c - \chi_b}{\chi_c - \chi_a} = 0,7663 \pm 0,0005$$

D'où

$$\chi_c - \chi_a = -90,19 \pm 0,13$$

$$\chi_b - \chi_a = -21,08 \pm 0,08$$

$$\chi_c - \chi_b = -69,11 \pm 0,15$$

La relation $(\chi_a - \chi_c) + (\chi_b - \chi_a) + (\chi_c - \chi_b) = 0$ est exactement vérifiée. C'est une preuve de la cohérence des mesures.

2) Mesure de χ_a par la méthode de Rabi

La méthode de Rabi (11) permet de mesurer non plus les anisotropies cristallines mais les susceptibilités ; elle offre la possibilité de compléter les résultats par la mesure directe d'une susceptibilité principale de l'orthodiphénylbenzène, en l'occurence de χ_a. On opère de la manière suivante pour cette détermination :

Le cristal étudié est plongé dans une solution de chlorure de sodium d'isodensité. L'ensemble est soumis à un champ magnétique $\vec{H}$ très inhomogène sous l'influence duquel le cristal s'oriente de façon que χ_a, la plus grande susceptibilité en valeur algébrique, soit parallèle à $\vec{H}$.

La force qui s'exercerait sur le cristal supposé dans le vide sous l'effet de l'induction est

$$\vec{F} = \frac{1}{2} \frac{\chi_a \, m}{M} \overrightarrow{\text{grad } H^2} = \frac{1}{2} \overrightarrow{\text{grad } H^2} \, \kappa_a \, v$$

κ_a : susceptibilité volumique du cristal dans la direction a
v : volume du cristal
m : masse du cristal
M : masse moléculaire du composé

Soit κ_s la susceptibilité volumique de la solution dans laquelle est immergé le cristal, la force qui s'exerce sur un volume v de solution soumis au champ $\vec{H}$ est $\vec{F'} = \frac{1}{2} \overrightarrow{\text{grad } H^2} \, \kappa_s v$. Par suite, la force qui s'exerce sur le cristal qui a remplacé un volume v de solution est :

$$\vec{F} - \vec{F'} = \frac{1}{2} \overrightarrow{\text{grad } H^2} \, (\kappa_a - \kappa_s) \, v$$

Soit dans une direction x normale au champ :

$$\vec{F}_x - \vec{F'}_x = \frac{1}{2} \frac{\partial H^2}{\partial x} (\kappa_a - \kappa_s) \, v$$

Suivant le signe de ($\kappa_a - \kappa_s$) le cristal apparait diamagnétique ou paramagnétique par rapport à la solution, par suite il est repoussé ou attiré vers les régions de champ fort. Lorsque ($\kappa_a - \kappa_s$) = 0 le cristal n'est soumis à aucune force. On ajuste donc la susceptibilité de la solution précédente à l'aide d'une solution de chlorure de nickel d'isodensité jusqu'à ce que l'application brusque du champ magnétique ne provoque aucun déplacement du cristal dans son bain. La susceptibilité χ_a du cristal et la susceptibilité de la solution d'isodensité sont alors égales. On mesure cette dernière à l'aide d'une balance de Gouy-Pascal.

La méthode est d'autant plus précise que le cristal est plus petit ; il faut, en effet, que l'induction soit uniforme dans le volume occupé par le cristal.

La moyenne des résultats obtenus est la suivante :

$$\chi_a = -(113,3 \pm 0,3)$$

3) Mesure de la susceptibilité moyenne

La susceptibilité moyenne de l'orthodiphénylbenzène a été mesurée par rapport à l'eau, à l'aide d'une balance du type Weiss-Foex et Forrer (12) avec une précision de 8.10^{-3}. Les mesures effectuées sur plusieurs échantillons d'orthodiphénylbenzène dépoussiérés par filtration à chaud, cristallisés dans l'éthanol puis réduits en poudre fine, ont fourni la valeur :

$$\overline{\chi} = -150,5 \pm 1,2$$

en bon accord avec $\overline{\chi} = 150,4$ antérieurement déterminée par J. Hoarau (13).

A l'aide des valeurs de χ_a , $\chi_c - \chi_a$ et $\chi_b - \chi_a$ on calcule les susceptibilités principales χ_b et χ_c :

$$\chi_b = -134,4 \pm 0,4 \qquad \chi_c = -203,5 \pm 0,45$$

La valeur moyenne déduite de ces résultats est $\overline{\chi}_{calc} = \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3}$

$$\overline{\chi}_{calc} = -150,4 \pm 0,4$$

Ainsi trois groupes de mesures indépendants, mesures d'anisotropie, de susceptibilité moyenne, de susceptibilité principale, donnent des résultats parfaitement cohérents. On peut voir là une preuve supplémentaire de la précision de la mesure absolue de l'anisotropie $\chi_c - \chi_a$ de l'orthodiphénylbenzène. Un calcul analogue de $\overline{\chi}$ à partir de χ_a et des résultats de différents auteurs conduit aux valeurs suivantes :

	(9)	(14)	(5)
$\chi_c - \chi_a$	$-97,7 \pm 0,5$	-101,5	-95,4
$\chi_b - \chi_a$	$-19,7 \pm 0,5$	-23,65	-22,3
$\chi_c - \chi_b$	$-76,7 \pm 0,5$	-77,85	-73,1
χ_{calc}	-152,4	-152,5	-155

qui s'écartent nettement de la valeur expérimentale $\overline{\chi} = -150,5$ et sortent de la limite d'erreur sur $\overline{\chi}_{expé}$, limite qui d'ailleurs a été comptée très largement.

Le dibenzyle ou le triphénylbenzène ayant été abandonnés comme référence, il fallait cependant mesurer l'anisotropie de ces deux composés dans les mêmes conditions que l'orthodiphénylbenzène de façon à pouvoir comparer ultérieurement nos résultats aux résultats acquis.

MESURE DE L'ANISOTROPIE $\chi_1 - \chi_3$ DU DIBENZYLE

Le dibenzyle est un cristal monoclinique dont l'axe b est mal aisé à repérer exactement, trop rapidement sublimable, de plus fragile et déformable. D'autre part, on emploie habituellement l'alcool méthylique comme solvant de cristallisation du dibenzyle, il permet en effet d'obtenir aisément des cristaux volumineux ; mais ceux-ci sont le plus souvent peu transparents. La présence de stries opaques nous semble être une source d'erreurs : les stries proviennent d'inclusions et de vacuoles qui occupent un volume non négligeable et dont la structure est vraisemblablement désordonnée. Des mesures de densité par méthode d'immersion dans une solution saline ont donné des résultats variant de 1,036 pour un cristal très opaque à 1,089 pour un cristal assez clair. La densité théorique du dibenzyle est de 1,119. Tous ces éléments ne font pas a priori du dibenzyle cristallisé dans le méthanol un cristal de choix pour constituer une référence.

Par cristallisation du dibenzyle dans le toluène on obtient des cristaux parfaitement transparents allongés suivant l'axe b. Leur densité s'est révélée constante d'un cristal à à l'autre et égale à 1,102.

C'est donc à titre de comparaison avec les résultats de N. Lumbroso que nous avons effectué des mesures absolues sur deux séries de cristaux suspendus parallèlement à l'axe b, obtenues l'une à partir de solutions dans l'alcool méthylique, l'autre de solutions dans le toluène.

Cristaux obtenus à partir de solutions méthyliques

$m_{cristal}$ mg	densité cristal	$\chi_1 - \chi_3$
120,45	1,067	76,9
35,24	-	77,02
119,27	1,089	78,12
120,72	-	78,12

Cristaux obtenus à partir de solutions dans le toluène

$m_{cristal}$ mg	densité cristal	$\chi_1 - \chi_3$
33,03	1,102	79,22
63,01	"	79,50
62,56	"	79,22
66,26	"	79,22

L'erreur relative $\Delta(\chi_1 - \chi_3) / \chi_1 - \chi_3$ calculée est de l'ordre de 10^{-2}, soit

$$\Delta(\chi_1 - \chi_3) = 0{,}8$$

Cette marge d'erreur n'est pas suffisante pour expliquer les écarts des mesures ci-dessus. Ils sont dûs vraisemblablement à la mauvaise structure des cristaux utilisés. On peut remarquer que les anisotropies varient, de façon certes très approximative, proportionnellement aux densités et que contrairement aux cristaux venant de solutions méthyliques, ceux qui viennent de solutions dans le toluène et dont la densité est constante, donnent des résultats très peu dispersés.

Les valeurs de $\chi_1 - \chi_3$ restent nettement groupées aux alentours de 77 - 78 - 79, chif-

fres très écartés des 83,1 - 80,6 - 83,4 déterminés respectivement par Krishnan (1), Lonsdale (7), et N. Lumbroso (3). Nous ne possédons pas de données sur les mesures de Krishnan et de Lonsdale. Par contre les détails de la mesure absolue de $\chi_1 - \chi_3$ par N. Lumbroso sont exposés dans sa thèse (3). Seules pouvaient être mises en cause pour expliquer un écart de 6% entre les deux mesures, la détermination du champ ou celle de la constante de torsion qui n'avaient pas été effectuées avec des moyens identiques dans chacun des cas.

Deux mesures de la constante de torsion d'un même fil de quartz effectuées l'une avec une bille d'acier, l'autre avec le cylindre en aluminium utilisé par N. Lumbroso, se sont révélées identiques à 10^{-3} près. La détermination de la constante C est ainsi hors de cause.

Toutes les précautions ont été prises pour obtenir une précision effective de 10^{-3} sur la valeur du champ de l'aimant permanent à l'aide de la résonance paramagnétique électronique ; par contre, bien qu'en principe précise, la balance de Cotton utilisée dans le cas de la mesure du dibenzyle n'avait pas été vérifiée depuis plusieurs années et la valeur de ses caractéristiques risquait fort d'être périmée. En collaboration avec N. Lumbroso nous avons comparé pour un même cristal d'orthodiphénylbenzène suspendu à un même fil de quartz parallèlement à l'axe b, l'angle critique α_2 mesuré avec notre appareil et celui α_1 mesuré avec l'appareil de N. Lumbroso, dans les conditions mêmes de sa mesure absolue du dibenzyle. Les angles critiques α_1 et α_2 sont liés par l'égalité.

$$\frac{\alpha_2 - \pi/4}{\alpha_1 - \pi/4} = \frac{H_1^2}{H_2^2} = r$$

H_1 : champ de l'électro-aimant

H_2 : champ de l'aimant permanent

Nous avons trouvé à l'aide de cette relation : $H_1^2 = 8{,}574.10^6$ gauss^2, or la valeur déterminée à l'aide de la balance de Cotton était $H'^2_1 = 8{,}087.10^6$ gauss^2. L'écart sur l'anisotropie $\chi_1 - \chi_3$ entraîné par la détermination erronée du champ est donc de 6% environ. La valeur de l'anisotropie du dibenzyle calculée avec $H_1^2 = 8{,}574.10^6$ gauss^2 est :

$$\chi_1 - \chi_3 = 83{,}4 \times 8{,}087/8{,}574 = 78{,}6$$

L'écartement des pièces polaires nécessaires à la reproduction exacte des conditions de la mesure primitive étant connu avec une légère incertitude, le rapport r est entaché d'une erreur évaluée à 0,3 % . On en déduit l'erreur suivante sur $\chi_1 - \chi_3$:

$$\chi_1 - \chi_3 = 78{,}6 \pm 1{,}2 \quad \text{soit} \quad 76{,}4 < \chi_1 - \chi_3 < 79{,}8$$

Toutes les valeurs que nous avons trouvées pour l'anisotropie $\chi_1 - \chi_3$ du dibenzyle sont comprises dans ces limites.

De plus, J. de Villepin (5) a mesuré les anisotropies de l'orthodiphénylbenzène relativement à de bons cristaux de dibenzyle. Ses mesures qui utilisent l'anisotropie $\chi_1 - \chi_3 = 83{,}4$ comme référence, sont les suivantes

$$\chi_c - \chi_a = -95,4$$
$$\chi_b - \chi_a = -22,3$$
$$\chi_c - \chi_b = -73,1$$

Pour ramener ces anisotropies à coïncider exactement avec celles que nous avons mesurées, il faut que $\chi_1 - \chi_3$ soit égal non à 83,4 mais à 78,85, valeur qui est comprise également dans les limites citées

MESURE DES ANISOTROPIES $\chi_c - \chi_b$, $\chi_c - \chi_a$, $\chi_b - \chi_a$ *DU 135 TRIPHENYLBENZENE*

Dans le même but que précédemment nous avons repris la mesure des anisotropies du 135 triphénylbenzène.

Le triphénylbenzène (de masse moléculaire M = 306,39) cristallise dans le système orthorhombique hémièdre (mm2) (15). On obtient par cristallisation dans le benzène de beaux cristaux clairs de densité 1,221 en forme de prismes allongés suivant l'axe a. Pour cette raison on pourrait penser que ce dernier constitue un axe de choix pour les suspensions au même titre que l'axe b de l'orthodiphénylbenzène. Malheureusement cet axe est en même temps l'axe de plus grande susceptibilité, la moindre erreur de suspension entraîne un écart important sur l'anisotropie mesurée, écart encore aggravé par la faible valeur de $\chi_c - \chi_b$.

En procédant conformément à la technique précédemment utilisée nous n'avons donc pas obtenu pour la détermination absolue de $\chi_b - \chi_c$ une précision comparable à celle de la mesure sur l'orthodiphénylbenzène. La mesure de $\chi_c - \chi_a$ et $\chi_b - \chi_a$ a été réalisée par rapport à l'orthodiphénylbenzène

On a déterminé ainsi à l'aide de 5 cristaux différents

$\chi_b - \chi_c = -13,8 \pm 0,2$	mesure absolue
$\chi_c - \chi_a = 167,3 \pm 0,4$	mesure relative
$\chi_b - \chi_a = 153,5 \pm 0,3$	mesure relative

Les suspensions effectuées parallèlement à l'axe d'allongement donnent des résultats peu précis. Le plus souvent il n'est pas possible de réaliser commodément les suspensions parallèles aux axes b et c, les cristaux les plus couramment obtenus ne possédant pas les faces (001) et (010). Enfin pour ces dernières suspensions, l'axe d'allongement des cristaux est perpendiculaire à la direction de suspension, il en résulte une élévation gênante de la période d'oscillation autour de cette direction.

Les valeurs des susceptibilités principales du triphénylbenzène déterminées à l'aide des anisotropies et de la susceptibilité moyenne mesurée de façon analogue à celle de l'orthodiphénylbenzène sont :

$$\chi_a = -309,15 \pm 1,2$$
$$\chi_b = -155,65 \pm 1,5 \qquad \overline{\chi} = -202,2 \pm 1,0$$
$$\chi_c = -141,85 \pm 1,6$$

(valeurs précédemment déterminées par Krishnan (2) :

$$\chi_a = -313 \; ; \; \chi_b = -155 \; ; \; \chi_c = -140 \; ; \; \overline{\chi} = -202,7 \;)$$

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE II

. 1 K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA et S. BANERJEE
Phil. Trans. Roy. Soc. A *231* 1933 p. 235.

. 2 K.S. KRISHNAN et S. BANERJEE
Phil. Trans. Roy. Soc. A *234* 1934-35 p.265

. 3 N. LUMBROSO, *Ann. Chim.* (Paris) (13) - 1 687-744 1956.

. 4 D. A. GORDON, *The Review of Scientific Instruments* *29*- 11 - 929-1958

. 5 J. de VILLEPIN, *J. Chim. Phys.* 59 - 901 - 1962.

. 6 B. LEMANCEAU *Thèse* Bordeaux 1958

. 7 K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc.* A, 171, 1939, p.541-568.

. 8 M.R. LEELA *Thèse Phil. Dr. University College* London 1958.

. 9 C. J. B. CLEWS et K. LONSDALE *Proc. Roy. Soc.* A, 161, 1937 p.493.

.10 S. FARAG, *These Phil. Dr. University College* London 1958

.11 I.I. RABI *Phys. Rev.* 29 1927 p.174.

.12 A. PACAULT, A.VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J.JOUSSOT - DUBIEN
J. Chim. Phys. 49, 1952 p. 470.

.13 J. HOARAU, *Ann. Chim.*, Paris (13), 1, 1956, p.544-586

.14 P. BOTHOREL *Thèse* Bordeaux 1958.

.15 S. FARAG. *Acta. Cryst.* 1954-7-117.

* * *

TROISIEME PARTIE

•

Structure et propriétés diamagnétiques des pyrocarbones.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1963, p. 566.

N° 27. — STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DIAMAGNÉTIQUES DES PYROCARBONES,

par Elisabeth POQUET.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 14.12.62.)

SOMMAIRE

Du pyrocarbone déposé à 2 100 °C a été traité à des températures HTT comprises entre 2 100° et 2 900 °C. Le diamagnétisme des différents échantillons ainsi préparés a été étudié en fonction de la température et leur structure cristallographique déterminée par l'étude de la diffraction des rayons X. Un modèle théorique rend compte du processus de graphitation et de l'évolution des propriétés magnétiques.

I. — Introduction.

Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone, appelé fréquemment mais improprement graphite pyrolytique, est un matériau connu depuis fort longtemps ([1, 2]). Cependant, l'étude de ses diverses propriétés est récente. Les principaux travaux consacrés au pyrocarbone dus à Grisdale et ses collaborateurs ([3]), Brown et Watt ([4, 5, 6]), Diefendorf ([7]), Duval ([8, 9]), Blum et Pappis ([10, 11]), Guentert et ses collaborateurs ([12, 13, 14]) sont tous postérieurs à 1950.

Les études systématiques concernant ses propriétés électroniques sont peu nombreuses. Les plus importantes sont celles de Klein ([15, 16, 17]), d'Ubbelohde et ses collaborateurs ([18, 19]) concernant l'effet Hall et la résistivité des pyrocarbones et celles de Fischbach ([20, 21]) qui a mesuré à température ordinaire la susceptibilité magnétique des pyrocarbones en fonction de la température de recuit, puis ébauché l'étude de la variation thermique du diamagnétisme d'échantillons non retraités thermiquement.

Le pyrocarbone est le produit de la décomposition thermique d'un hydrocarbure dilué ou non dans l'hydrogène, sur une paroi le plus souvent graphitique portée à haute température dans des conditions telles que le dépôt obtenu soit compact et non pulvérulent.

L'examen au microscope de sections du dépôt, perpendiculaires à la face de dépôt, révèle une microstructure typique ([6, 11, 21]) constituée de cônes d'angle assez peu ouvert, juxtaposés et dont les axes sont perpendiculaires à la face de dépôt, le développement de chacun des cônes étant limité par celui des cônes voisins.

Les cristallites de ce matériau polycristallin ont une structure bipériodique : ils sont composés de couches graphitiques parallèles mais turbostratiques dont l'espacement moyen est de l'ordre de 3,43 à 3,44 Å et dont le diamètre moyen varie entre 180 et 350 Å ([6]). Le pyrocarbone peut donc être considéré comme un carbone prégraphitique particulier mais non comme un graphite. La structure du graphite est en effet tripériodique et l'espacement entre deux plans graphitiques consécutifs beaucoup plus faible (3,354 Å).

Une autre caractéristique marquante du pyrocarbone est son degré élevé d'orientation préférentielle, déterminé par son mode de dépôt : les cristallites sont en majorité parallèles au plan du dépôt ([11, 14]); cependant cette texture de feuille n'est pas idéale et pour une section perpendiculaire au plan du dépôt quelconque, la fréquence des cristallites en fonction de l'angle θ de leur plan avec le plan de dépôt présente l'allure ci-dessous :

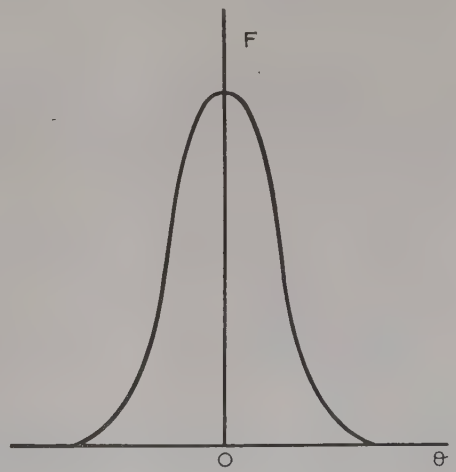


Fig. 1.

La largeur de la courbe caractérise le degré d'orientation préférentielle du dépôt dans la direction de la section étudiée (Cf. Ch. III §1).

Nous avons étudié le diamagnétisme d'un pyrocarbone déposé à 2 100 °C en fonction de la température de traitement thermique. Cette étude comporte la mesure de la susceptibilité à température ordinaire et la mesure de la variation thermique du diamagnétisme de chaque échantillon retraité. Parallèlement nous avons suivi aux rayons X l'évolution de la structure des échantillons. Précisons que c'est à partir d'une température de dépôt de 2 000-2 100° que la variation du diamagnétisme du pyrocarbone en fonction de la température de recuit présente l'allure la plus intéressante ([20], [21]).

Échantillons.

Provenance.

Le pyrocarbone étudié a été fourni par la société Carbone-Lorraine. Il est préparé par décomposition thermique de méthane (dilué dans l'hydrogène) à très basse pression sur un support graphitique porté à 2 100 ± 50 °C. Les dépôts de pyrocarbone ont subi avant leur utilisation pour des mesures magnétiques, une purification sous chlore à 2 100 °C. Ils se présentent sous forme de plaques planes rigides de dimensions 150 × 50 × 0,8 mm et de densité 2,19 ± 0,04.

Les études préliminaires ont été faites avec du pyrocarbone de la Raytheon Company également déposé à 2 100 °C. Ses propriétés sont semblables à celles du pyrocarbone de la Société Carbone-Lorraine.

Préparation.

Les mesures magnétiques et cristallographiques imposant aux échantillons des dimensions différentes, nous avons découpé dans deux des plaques précédemment décrites, des plaquettes de trois types :

1) plaquettes de dimensions 10 × 5 × 0,8 mm [mesure de $\chi_{//}$ et $(\chi_{\perp} - \chi_{//})$] (*);
2) plaquettes de dimensions 10 × 10 × 0,8 mm (mesure de $\overline{L_a}$);
3) prismes de dimensions 14 × 0,8 × 0,8 mm (mesure de α).

(*) Les grandeurs $\chi_{//}$, $\chi_{\perp}$, $\overline{L_a}$ et α seront définies dans les paragraphes qui suivent.

Les découpes ont été effectuées à l'aide d'une scie à verre et d'une scie de bijoutier. En outre, les plaquettes du type 1 ont été percées de 2 trous de 1 mm de diamètre. Après ces manipulations tous les échantillons ont subi un nettoyage dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant suivi d'un lavage prolongé à l'eau distillée.

Traitement thermique.

Nous avons fait subir à des lots d'échantillons constitués de plaquettes des trois types ci-dessus, deux séries de traitements thermiques de durées 1 h 30 et 3 h à des températures échelonnées entre 2 100° et 2 900 °C, dans un four à résistor de graphite sous atmosphère d'argon. Dans la suite de cet exposé, on utilisera la plus haute température de traitement H.T.T. pour définir les échantillons.

Les conditions exactes de ces traitements sont les suivantes : les échantillons sont disposés côte à côte dans un creuset en graphite nucléaire placé dans la zone terminale du résistor où ils sont maintenus à une température n'excèdant pas 300 °C. Lorsque la zone centrale du résistor a atteint la température T voulue, on y pousse rapidement le creuset à l'aide d'une tige en graphite. Les températures du four et du creuset s'égalisent presque instantanément mais quelques minutes sont nécessaires pour qu'elles atteignent à nouveau la valeur T, l'introduction du creuset froid dans la zone centrale du four ayant provoqué un abaissement de température.

Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament. La forme du creuset est telle que la zone visée soit une face des plaquettes 10 × 5 mm et 10 × 10 mm. Une surveillance continuelle de la température amenant la correction éventuelle de l'intensité du courant de chauffage permet d'assurer à 10° près la constance du traitement thermique. Au bout du temps fixé au préalable, le courant de chauffage est coupé brusquement et les échantillons ainsi rapidement refroidis. Il est difficile de déterminer exactement la température à laquelle sont portés les échantillons. S'il est permis de considérer que les conditions de rayonnement du corps noir sont assez bien réalisées dans le four et qu'il n'est pas nécessaire de faire une correction de pouvoir émissif pour les échantillons, il est nécessaire par contre de tenir compte du coefficient de transmission de la glace de visée du four et de l'atmosphère interposée entre les échantillons et le pyromètre. Enfin, l'étalonnage du pyromètre lui-même introduit encore une cause d'erreur.

Toutes choses égales par ailleurs, c'est-à-dire avec la même glace de visée, la même atmosphère, le même pyromètre, on peut estimer à 20 °C l'erreur commise sur la détermination des températures de traitement dans le domaine 2 000-3 000 °C.

II. — Étude magnétique.

1° *Définition des grandeurs magnétiques utilisées.*

Pour chacun des échantillons préparés nous avons mesuré, à température ordinaire puis en fonction de la température, la susceptibilité magnétique dans une direction parallèle au plan de dépôt, $\chi_{//}$ et la différence $(\chi_\perp - \chi_{//})$ des susceptibilités dans les directions normale et parallèle au plan de dépôt.

Dans ce chapitre consacré au magnétisme, on a convenu de dénommer « cristallite » tout ensemble de plans graphitiques (donc bipériodiquement organisés) élémentaires rigoureusement parallèles; on ne préjuge ni des dimensions de ces plans, ni de leur nombre, ni de leur espacement, ni de leurs orientations relatives (rotation, translation dans leur plan). Les susceptibilités de ce cristallite sont accessibles comme on va le démontrer par l'intermédiaire de $\chi_\perp$ et $\chi_{//}$; il faut cependant remarquer qu'a priori le cristallite étudié par les cristallographes n'est pas nécessairement celui qu'on vient de définir. Au moment de comparer les renseignements donnés par les voies du magnétisme et de la cristallographie, il conviendra d'examiner dans quelle mesure les deux entités coïncident.

Soit le référentiel trirectangulaire OXYZ attaché à un cristallite tel que OZ soit perpendiculaire au groupe de plans graphitiques. OZ est nécessairement un axe magnétique principal de révolution pour le cristallite, puisque chaque plan graphitique possède en OZ un axe de symétrie sénaire. Le tenseur des susceptibilités dans le référentiel OXYZ est donc diagonal :

$$\begin{cases} \chi_{XX} = \chi_{YY} \neq \chi_{ZZ} \\ \chi_{XY} = \chi_{ZX} = \chi_{YZ} = 0. \end{cases}$$

On pose

$$\chi_{XX} = \chi_1; \qquad \chi_{ZZ} = \chi_3.$$

Soit *oxyz* un référentiel lié à l'échantillon de pyrocarbone tel que *oz* soit perpendiculaire au plan de la plaquette, α_{ii}, α_{ij} sont les cosinus directeurs liant les référentiels XYZ et *xyz*.

	x	y	z
(χ_1)X	α_{11}	α_{12}	α_{13}
(χ_1)Y	α_{21}	α_{22}	α_{23}
(χ_3)Z	α_{31}	α_{32}	α_{33}

Les susceptibilités du cristallite dans le référentiel *xyz* ont, en fonction de χ_1 et χ_3, les expressions suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} \chi_{xx} = (\alpha_{11}^2 + \alpha_{21}^2)\chi_1 + \alpha_{21}^2\chi_3 \\ \chi_{yy} = (\alpha_{12}^2 + \alpha_{22}^2)\chi_1 + \alpha_{22}^2\chi_3 \\ \chi_{zz} = (\alpha_{13}^2 + \alpha_{23}^2)\chi_1 + \alpha_{33}^2\chi_3 \\ \chi_{xy} = (\alpha_{11}\alpha_{12} + \alpha_{21}\alpha_{22})\chi_1 + \alpha_{31}\alpha_{32}\chi_3 \\ \chi_{yz} = (\alpha_{12}\alpha_{13} + \alpha_{22}\alpha_{23})\chi_1 + \alpha_{32}\alpha_{33}\chi_3 \\ \chi_{zx} = (\alpha_{11}\alpha_{13} + \alpha_{21}\alpha_{23})\chi_1 + \alpha_{31}\alpha_{33}\chi_3 \end{cases}$$

soit encore

$$(1')\quad \begin{cases} \chi_{xx} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{31}^2 \\ \chi_{yy} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{32}^2 \\ \chi_{zz} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{33}^2 \\ \chi_{xy} = (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{31}\alpha_{32} \\ \chi_{yz} = (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{32}\alpha_{33} \\ \chi_{zx} = (\chi_3 - \chi_1)\alpha_{31}\alpha_{33}. \end{cases}$$

La position du référentiel *xyz* étant repérée par rapport au référentiel XYZ au moyen des angles d'Euler, φ, θ, ψ :

	x	y	z
X	$\cos\psi\cos\varphi - \sin\psi\sin\varphi\cos\theta$	$\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\theta$	$\sin\theta\sin\psi$
Y	$-\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\theta$	$-\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\theta$	$\sin\theta\cos\psi$
Z	$\sin\varphi\sin\theta$	$-\cos\varphi\sin\theta$	$\cos\theta$

Les expressions (1′) deviennent en fonction de

$$\begin{cases} \alpha_{31} = \sin\varphi\sin\theta \\ \alpha_{32} = -\cos\varphi\sin\theta \\ \alpha_{33} = \cos\theta. \end{cases}$$

$$(1'')\quad \begin{cases} \chi_{xx} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta\sin^2\varphi \\ \chi_{yy} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta\cos^2\varphi \\ \chi_{zz} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\cos^2\theta \\ \chi_{xy} = -\frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta\sin 2\varphi \\ \chi_{yz} = -\frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin 2\theta\cos\varphi \\ \chi_{zx} = \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin 2\theta\sin\varphi \end{cases}$$

Les deux faits expérimentaux suivants permettent de poursuivre les calculs sans qu'il soit nécessaire, comme il le semblerait tout d'abord, de connaître la répartition spatiale exacte des cristallites dans l'échantillon

1) l'axe *oz* est un axe magnétique principal de la plaque

2) cet axe magnétique principal est un axe de révolution.

1) Toutes nos mesures d'anisotropie ont permis de constater à 1° près qu'une plaque de pyrocarbone suspendue dans une induction magnétique homogène horizontale de telle sorte que son axe *oz* soit horizontal, pouvant tourner librement autour d'un

axe vertical passant par son centre de gravité, s'oriente de façon que l'axe *oz* soit perpendiculaire à la direction de l'induction et ceci, quelle que soit la direction de la plaque, parallèle à son plan, choisie pour la suspension.

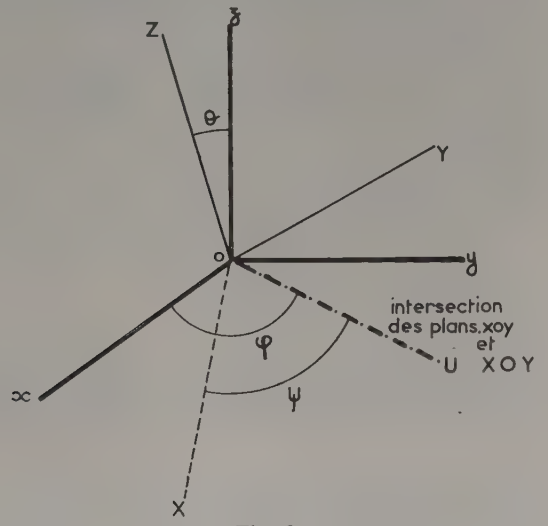


Fig. 2.

2) Le pyrocarbone est magnétiquement isotrope dans le plan des plaquettes : la mesure de l'anisotropie $(\chi_\perp - \chi_{//})$ pour deux directions de suspension perpendiculaires (fig. 3, 4), d'échantillons de forme carrée, donne des résultats identiques. Le tableau I (ch. IV § 1) des résultats expérimentaux en fait foi. Ces résultats sont valables pour des plaquettes carrées de 5×5 mm de côté, ils ne le sont sans doute pas à l'échelle d'une plaque entière de 150×50 mm qui n'est certainement pas parfaitement homogène.

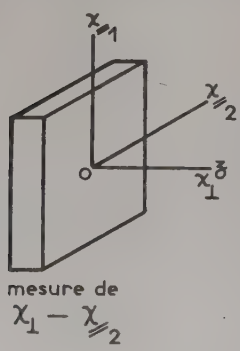


Fig. 3.

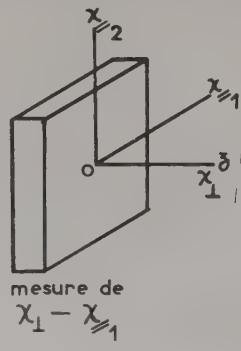


Fig. 4.

Dans le référentiel *oxyz* les susceptibilités de l'ensemble de tous les cristallites de la plaque dont l'angle (*oz*, OZ) est égal à θ sont les moyennes sur φ des susceptibilités (1′), la présence d'un axe de révolution Oz imposant à l'angle φ de prendre également toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π.

On sait que

$$\overline{\sin^2\varphi} = \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2}\,; \quad \overline{\sin 2\varphi} = \overline{\cos\varphi} = \overline{\sin\varphi} = 0.$$

d'où

$$(2)\quad \begin{cases} \overline{\chi_{xx(\theta)}} = \overline{\chi_{yy(\theta)}} = \chi_1 + \dfrac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\sin^2\theta \\ \overline{\chi_{zz(\theta)}} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\cos^2\theta \\ \overline{\chi_{xy(\theta)}} = \overline{\chi_{yz(\theta)}} = \overline{\chi_{zx(\theta)}} = 0. \end{cases}$$

L'angle des cristallites peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et $\pi/2$ mais avec une fréquence qui n'est pas constante et qui dépend du degré d'orientation de la plaque étudiée. En définitive, les susceptibilités de la plaque seront les moyennes pondérées sur θ des susceptibilités (2).

$$(3)\quad \begin{cases} \overline{\overline{\chi_{xx(\theta)}}} = \overline{\overline{\chi_{yy(\theta)}}} = \chi_1 + \dfrac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\sin^2\theta} \\ \overline{\overline{\chi_{zz(\theta)}}} = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\cos^2\theta}. \end{cases}$$

Les termes $\overline{\overline{\chi_{xx(\theta)}}}$ et $\overline{\overline{\chi_{zz(\theta)}}}$ ne sont autres que $\chi_{//}$ et $\chi_\perp$. En résumé

$$(3')\quad \begin{cases} \chi_{//} = \chi_1 + \dfrac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\sin^2\theta} \\ \chi_\perp = \chi_1 + (\chi_3 - \chi_1)\,\overline{\cos^2\theta}. \end{cases}$$

On vérifie bien que les traces des tenseurs *xyz* et XYZ sont égales :

$$\chi_\perp + 2\chi_{//} = \chi_3 + 2\chi_1 = 3\bar{\chi}.$$

$\bar{\chi}$ est la susceptibilité moyenne du pyrocarbone.

2° *Calcul des susceptibilités principales* χ_1 *et* χ_3.

Les grandeurs mesurées par les techniques décrites au paragraphe suivant sont l'anisotropie $(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°K}$, la susceptibilité $\chi_{//298°K}$ et leurs variations thermiques $a_T = (\chi_\perp - \chi_{//})_T/(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°K}$, $b_T = \chi_{//T}/\chi_{//298°K}$. Ces données permettent de calculer χ_3 et χ_1 : par analogie avec le graphite on est amené à penser que la susceptibilité χ_1, contribution du diamagnétisme orbital dans le plan des cristallites, est indépendante de la température ; les résultats expérimentaux justifient cette assertion (Ch. IV, § 1, Tableau IV). La susceptibilité χ_3 par contre est fonction de la température, le diamagnétisme de Landau-Peierless y contribuant pour la plus grande part. Par ailleurs les angles θ ne subissent vraisemblablement que des variations négligeables dans le domaine de température où les mesures sont effectuées.

Ceci étant précisé, pour une température T donnée on peut écrire en fonction des expressions (3′).

$$(\chi_\perp - \chi_{//})_T = (\chi_3 - \chi_1)_T\left(1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta}\right)$$

$$\chi_{//T} = \frac{1}{2}(\chi_3 - \chi_1)_T\,\overline{\sin^2\theta} + \chi_1.$$

On démontre que le rapport

$$\frac{b_T - a_T}{1 - b_T} = c$$

s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{b_T - a_T}{1 - b_T} = \frac{2\chi_1}{(\chi_3 - \chi_1)_{T_0} \sin^2\theta} = \text{constante} \cdot \chi_1 = c.$$

Si χ_1 est véritablement indépendant de la température, c doit être constant. Nous l'avons vérifié sur un échantillon de pyrocarbone Raytheon entre 700° et 298 °K. (Voir Résultats expérimentaux, ch. IV, tableau IV, § 1.)

Nous avons exploité nos résultats expérimentaux en utilisant les expressions ci-dessous :

$$\begin{cases} \chi_1 = \chi_{//} \dfrac{b - a}{1 - a} \\ \chi_3 - \chi_1 = 3(\overline{\chi} - \chi_1) \qquad b = b_{77,5\,°K}, \quad a = a_{77,5\,°K} \\ \overline{\sin^2\theta} = \dfrac{2\chi_{//} - \chi_1}{\chi_3 - \chi_1}. \end{cases}$$

3° *Techniques de Mesure.*

a) *Mesure de la susceptibilité* $\chi_{//}$.

Nous avons mesuré la plus petite susceptibilité en valeur absolue $\chi_{//}$, de plaquettes de pyrocarbone de dimensions moyennes $10 \times 5 \times 0{,}8$ mm et de masses voisines de 90 mg. Une masse de produit aussi peu élevée implique la mesure de forces très faibles, il est d'autre part nécessaire d'éviter toute contribution de la plus grande susceptibilité (en valeur absolue) $\chi_\perp$. Dans ces conditions, une balance de Weiss de construction courante ([22]) se prêtant mal à ces impératifs, nous avons utilisé une thermobalance magnétique mise au point au laboratoire ([23]). Basée sur la méthode de Faraday, elle se compose essentiellement d'une spirale de métal ou de quartz à laquelle est suspendue la substance étudiée. Sous l'effet d'une induction magnétique non uniforme, celle-ci est soumise à une force qui la déplace verticalement, la variation de longueur de la spirale qui en résulte est enregistrée à l'aide d'un suiveur de déplacement.

Pour éviter toute erreur sur $\chi_{//}$ provenant d'une éventuelle contribution de $\chi_\perp$, la plaquette doit pouvoir tourner librement autour d'un axe vertical de façon à s'aligner parfaitement sur la direction de l'induction magnétique horizontale. Dans ce but, les échantillons sont perforés au voisinage de leur bord le plus étroit, on peut ainsi les suspendre à un fin crochet en pyrex sur lequel ils tournent sinon librement du moins avec un frottement négligeable au regard de la force qui les fait pivoter.

L'étude des variations thermiques est effectuée sous vide. Un thermocouple chromel alumel placé à l'intérieur du tube de mesure et relié par l'intermédiaire d'un inverseur soit à un potentiomètre MECI soit à un enregistreur, permet la lecture de la température au voisinage de l'échantillon. On obtient dans les conditions habituelles des manipulations un équilibre de température tel que l'écart entre la température de l'échantillon et celle au niveau de la soudure du thermocouple ne soit pas supérieur à 2 °C.

Les déterminations de $\chi_{//}$ à température ordinaire faites dans l'air sont relatives, la référence utilisée est une plaquette de chlorure de potassium de mêmes dimensions que celles des échantillons, clivée dans un monocristal de chlorure de potassium sans vacuoles ni inclusion de solvant. La susceptibilité moyenne de ce cristal, mesurée à la balance de Weiss est égale à $-0{,}516.10^{-6}$ uem CGS.

La susceptibilité $\chi_{//}$ à température ordinaire des échantillons de pyrocarbone est donnée par la formule :

$$\chi_{//} = \frac{d - \eta}{d_0 - \eta} \times \frac{m_0}{m}\left(\chi_0 - \frac{\varkappa_a}{\rho_0}\right) + \frac{\varkappa_a}{\rho}$$

d : déviation du suiveur de déplacement lorsque l'échantillon est dans le gradient d'induction maximal;
d_0 : déviation correspondante pour la référence;
η : déviation du suiveur de déplacement due au crochet de support seul, placé dans la position où la déviation est maximale pour l'ensemble échantillon-crochet;
m : masse de l'échantillon;
m_0 : masse de la référence;
χ_0 : susceptibilité spécifique de la référence;
$\varkappa_a$: susceptibilité volumique du milieu ambiant, ici l'air;
ρ_0 : masse volumique de la référence;
ρ : masse volumique de l'échantillon;

ici $\begin{cases} \chi_0 = -0{,}516.10^{-6} \text{ uem CGS} \\ \varkappa_a = +0{,}029.10^{-6} \text{ uem CGS} \\ \rho_0 = 1{,}984 \text{ g cm}^{-3} \\ \rho = 2{,}2 \text{ g cm}^{-3}. \end{cases}$

La valeur du rapport

$$b = \frac{\chi_{//\,77,5°}}{\chi_{//\,298°}}$$

est donnée par la formule

$$b = \frac{d - \eta}{d_0 - \eta_0}$$

où η et η_0 sont les déviations obtenues sur le crochet à vide dans la position précédemment précisée, d et d_0 les déviations obtenues sur l'ensemble échantillon-crochet, aux températures $T = 77°,5$ et $T_0 = 298°$. Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau III des résultats expérimentaux. Leur précision relative varie selon les échantillons de 1 à 2 %.

b) *Mesure de* $(\chi_\perp - \chi_{//})$.

L'appareil de mesure des anisotropies magnétiques basé sur la méthode de KRISHNAN ([24, 25]) que nous avons construit ([26]) nous a permis de mesurer les anisotropies $(\chi_\perp - \chi_{//})$ des échantillons étudiés ci-dessus. L'appareil a été utilisé sans modification aucune.

Pour l'étude des variations thermiques, nous avons mis en place un four et un cryostat dont la description détaillée est donnée ailleurs ([27]). Suivant qu'elles ont lieu à haute ou basse température, les mesures sont effectuées sous atmosphère d'argon ou d'hydrogène en légère surpression. La présence de l'hydrogène dont la conductibilité thermique est élevée favorise l'homogénéisation des températures. La température des échantillons dans le cryostat repérée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, est connue à 1 ou 2° près. Dans le four, un thermocouple platine-platine rhodié fournit jusqu'à 1 600 °C les indications de température avec une précision d'environ 3 pour mille.

Le diamètre et la longueur des fils de suspension en quartz varient respectivement entre 10 et 30 microns et 30 et 40 cm. Le montage des échantitillons ne présente aucune difficulté particulière. Pour les mesures à température ordinaire et à basse température, les plaquettes de pyrocarbone sont collées à la tige de pyrex qui est reliée au fil de quartz de façon que l'axe de la tige passe par leur centre de gravité. A haute température la tige de pyrex est remplacée par une tige de tungstène.

Toutes les mesures sont relatives à l'anisotropie $(\chi_a - \chi_c)$ de monocristaux d'orthodiphénylbenzène ([28]). L'anisotropie $(\chi_\perp - \chi_{//})$ à 293 °K température à laquelle a été mesurée de façon absolue l'anisotropie $(\chi_a - \chi_c)$ est donnée par la formule :

$$(\chi_\perp - \chi_{//})_{293^\circ} = (\chi_c - \chi_a)_{293^\circ} \frac{(\alpha - \pi/4)/m}{(\alpha_r - \pi/4)/m_r}$$

$(\chi_c - \chi_a)_{293^\circ}$: anisotropie spécifique de l'orthodiphénylbenzène;
$(\chi_c - \chi_a)_{293^\circ} = -0{,}392 \cdot 10^{-6}$ uem CGS;
α : angle critique de l'échantillon;
α_r : angle critique de la référence;
m : masse de l'échantillon;
m_r : masse de la référence.

La valeur du rapport

$$a = \frac{(\chi_\perp - \chi_{//})_{77,5^\circ}}{(\chi_\perp - \chi_{//})_{298^\circ}}$$

se déduit de la formule précédente :

$$a = \frac{\alpha - \pi/4}{(\alpha_0 - \pi/4)}$$

α angle critique à 77,5 °K
α_0 angle critique à 298 °K.

La précision relative des mesures d'anisotropie, compte tenu des erreurs de suspension possibles, est de l'ordre du millième.

Les tableaux I, II, III, IV, Ch. IV, réunissent les résultats de ces mesures.

III. — Étude cristallographique.

L'évolution de la texture et de la structure cristalline du pyrocarbone au cours du traitement thermique a été suivie, parallèlement à celle du diamagnétisme, à l'aide de 4 paramètres cristallins α, $d_{(002)}$, $\overline{L}_a$, Δ définis ci-dessous.

1) *Définition des paramètres cristallins* $\overline{L}_a$, Δ, d_{002}, α.

Les paramètres de texture $\overline{L}_a$, diamètre moyen, $\overline{L}_c$, épaisseur moyenne, α, degré d'orientation des cristallites, et le paramètre d_{002}, espacement moyen de deux plans graphitiques consécutifs dans un cristallite, ont été mesurés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X par les échantillons de pyrocarbone, de la manière suivante :

— $\overline{L}_a$ a été déduit du profil de la bande (10) par la méthode de WARREN ([29]). Dans le cas où la bande (10) est modulée par la bande (101) qui apparaît au cours du traitement thermique, on corrige son profil à l'aide du procédé indiqué par MAIRE et MÉRING ([30]).

— Dans la formule de SCHERRER, l'inverse de Δ, largeur à mi-hauteur des raies (00l), est lié à l'épaisseur moyenne $\overline{L}_c$ des cristallites par une relation du type

$$\overline{L}_c = \text{constante} \times \frac{\lambda}{\Delta \cos \theta_B^*}.$$

Bien que les valeurs de $\overline{L}_c$ calculées par une formule de ce genre ne traduisent sans doute qu'imparfaitement la réalité, on n'a pas mis à profit dans le cadre de l'étude présente la méthode de HOUSKA et WARREN ([31]) modifiée par MAIRE et MÉRING ([32]) qui tient compte de la dispersion des espacements entre plans et permet de déterminer à partir du profil des raies (00l) des valeurs théoriquement plus exactes; en effet, ce calcul n'est valable que dans le cas de raies symétriques or, (cf. Ch. IV. § 2) toutes les raies (00l) obtenues avec les échantillons de pyrocarbone traités thermiquement ou non, sont dissymétriques, il n'est pas possible alors d'appliquer correctement les méthodes citées ([30]). L'intérêt ici portant en premier lieu sur l'évolution des paramètres et non leur valeur absolue, on se limite à la variation de $1/\Delta$

(*) Pour le différencier de l'angle d'Euler qui repère l'orientation des cristallites dans la plaque, on affecte l'angle de diffraction de Bragg de l'indice B : θ_B.

— On a choisi de représenter le degré d'orientation préférentielle du pyrocarbone par un paramètre α_{12° défini comme étant le nombre de cristallites dont l'angle avec le plan de dépôt est inférieur à 12°, valeur dont l'ordre de grandeur est, comme on le verra, représentatif de l'organisation des cristallites à l'intérieur des échantillons étudiés.

La technique de mesure du paramètre α_{12° est dérivée des méthodes classiques de détermination de texture à l'aide des figures de pôles : un cylindre de pyrocarbone dont l'axe est parallèle au plan de la plaque, ou plan de référence, est placé verticalement sur le porte-échantillon d'un diffractomètre à compteur où il peut tourner sur lui-même indépendamment du compteur. Pour une position de ce dernier correspondant au maximum de la raie 002 de l'échantillon, on enregistre l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ des droites OR et OB qui sont respectivement la normale à l'axe du cylindre dans le plan de référence et la bissectrice extérieure dans le plan du goniomètre des faisceaux incident et réfléchi. L'existence d'une orientation préférentielle se traduit par une courbe en cloche qui atteint sa valeur maximale pour $\theta = 0$.

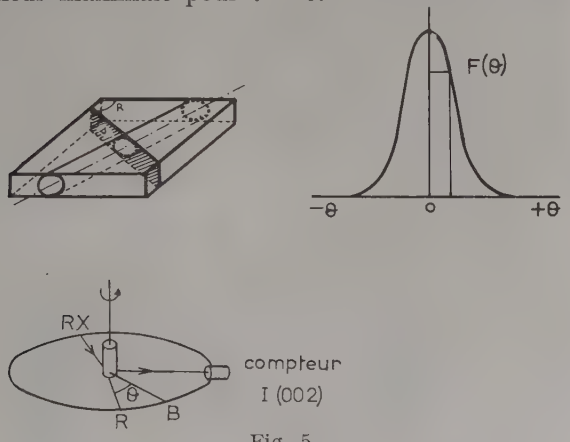


Fig. 5.

En admettant que le pouvoir réflecteur des cristallites est indépendant de leur orientation dans l'échantillon, une ordonnée de cette courbe correspondant à une abscisse θ donnée est proportionnelle à la fréquence des cristallites qui sont perpendiculaires à la section de la plaque normale à l'axe du cylindre et dont l'angle avec le plan de référence est égal à θ. En effet, à condition que l'allure et la largeur à mi-hauteur des raies 002 soit la même quel que soit θ, ce qui a été vérifié au préalable, on peut remplacer l'intensité intégrée de la raie 002 pour chaque valeur de θ par son intensité maximale.

Le paramètre α_{12° s'évalue pour la section étudiée comme le rapport de la surface

$$S_1 = \int_{-12^\circ}^{+12^\circ} F\, d\theta,$$

à la surface

$$S = \int_{-90^\circ}^{+90^\circ} F\, d\theta$$

$$\alpha_{12^\circ} = \frac{S_1}{S}.$$

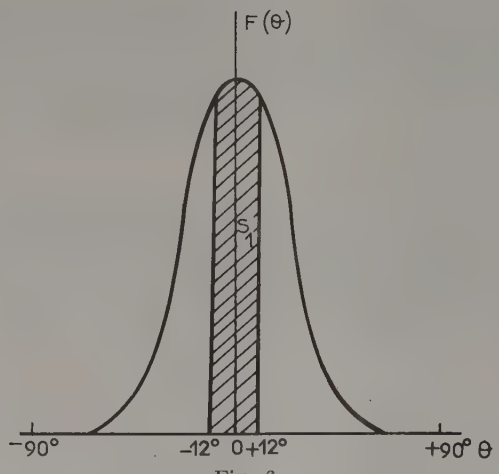


Fig. 6.

L'expérience a montré que les courbes F (θ) enregistrées pour deux cylindres de pyrocarbone de mêmes dimensions, découpés dans deux directions perpendiculaires du plan de référence, sont rigoureusement superposables. La texture du pyrocarbone possède une symétrie de révolution autour d'un axe perpendiculaire au plan de référence. Le paramètre α_{12° mesuré pour une section donnée représente donc la répartition des cristallites dans toutes les sections normales au plan de référence.

Les mesures magnétiques ayant introduit la valeur moyenne $\overline{\sin^2\theta}$, on a adjoint à la détermination de α, celle de $\overline{\sin^2\theta}$

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{\int_{-90^\circ}^{90^\circ} F \sin^2\theta\, d\theta}{\int_{-90^\circ}^{90^\circ} F\, d\theta} = \frac{S_2}{S}.$$

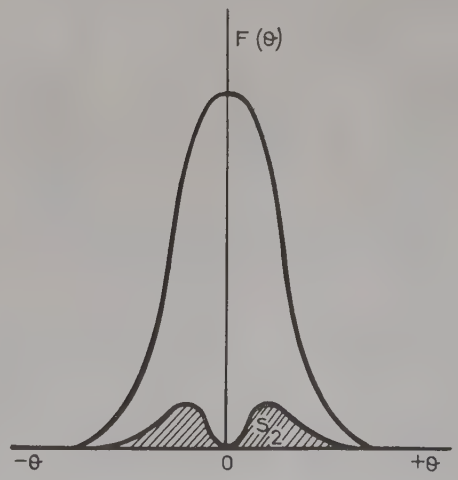


Fig. 7.

2) *Techniques de Mesure.*

a) *Mesure de d_{002}, Δ et $\overline{L}_a$.*

Les diagrammes de diffraction utilisés pour la mesure de d_{002}, Δ et $\overline{L}_a$ ont été obtenus par réflexion d'un faisceau divergent de rayons X sur des séries de plaquettes de dimensions 10 × 10 × 0,8 mm et 10 × 5 × 0,8 mm à l'aide d'un diffractomètre S.E.C.A.S.I. à compteur scintillateur.

b) *Mesure de $\alpha_{12°}$.*

Cette mesure, a été effectuée avec un diffractomètre C.G.R. muni d'un compteur proportionnel et d'un monochromateur, la rotation du porte-échantillon étant désolidarisée de celle du compteur. Dans le montage en transmission utilisé, les échantillons de forme prismatique de dimensions 14 × 0,8 × 0,8 mm sont entièrement baignés dans le faisceau incident convergent. La forme des courbes F(θ) enregistrées n'est pas modifiée de façon appréciable lorsqu'on remplace un cylindre par un prisme à base carrée. La largeur de fente du compteur, les vitesses de rotation du compteur et de l'échantillon, la vitesse et l'inertie de l'enregistrement ont été choisies de façon à éliminer les facteurs d'élargissement des courbes F(θ) les plus importants.

TABLEAU I

Échantillons	$\chi_\perp - \chi_{//1}$	$\chi_\perp - \chi_{//2}$	$t°C$
Raytheon N°			
5 × 5 × 0,2 mm 1	23,06	23,00	18°
— 2	23,94	23,92	17,5°
— 3	23,82	23,82	18°
— 4	23,78	23,76	19°
Carbone-Lorraine			
5 × 5 × 0,8 mm 1	23,26	23,26	22,5°

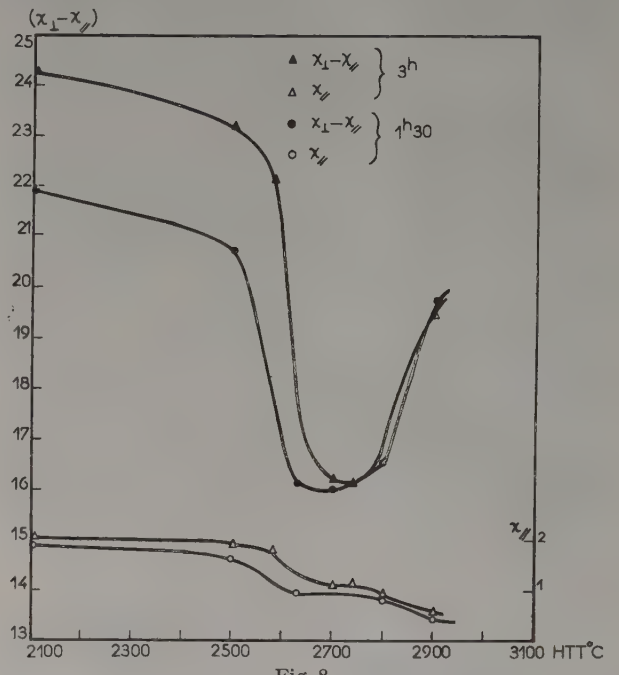


Fig 8.

TABLEAU II

$(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°K}$ initial	H.T.T. °C 1 h 30	$(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°K}$ après traitement	$\chi_{//}$	$3\overline{\chi}$	a	b
21,98	—	21,98	1,85	27,53	1,797	1,582
22,76	2 500	20,72	1,63	25,65	1,763	1,524
22,15	2 630	16,13	0,97	19,04	1,390	1,250
22,78	2 700	16,04	1,11	19,37	1,399	1,307
22,78	2 800	16,54	0,82	19,00	1,403	1,292
22,69	2 900*	19,74	0,47	21,15	1,456	1,168
	3 h					
24,28	—	24,28	2,00	30,38	1,891	1,640
24,39	2 500	23,19	1,89	28,86	1,886	1,628
24,27	2 570	22,19	1,78	27,53	1,835	1,586
24,41	2 700	16,18	1,11	19,51	1,445	1,334
24,25	2 740	16,15	1,14	19,57	1,452	1,365
24,38	2 800	16,82	0,92	19,58	1,431	1,275
24,31	2 900	19,50	0,57	21,21	1,458	1,168

(*) Temps de traitement de l'échantillon 2 900°, 48 mn.

Ce montage a également été utilisé pour étudier les raies (002) et (004) des échantillons prismatiques, il a suffi d'adopter une vitesse de rotation du porte-échantillon suffisamment élevée au regard de la vitesse de déplacement du compteur et de l'inertie du dispositif d'enregistrement pour ne pas moduler les raies produites.

TABLEAU III

Non traité n° 1			2 630° n° 1			2 900° n° 1			non traité n° 2					
T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$
77,5	12,90	39,68	77,5	12,90	22,45	77,5	12,90	28,81	77,5	12,90	45,86	416,5	2,40	18,44
93	10,75	37,13	147,5	6,78	19,68	104	9,62	27,37	113,3	8,83	40,35	510	1,96	15,37
118,5	8,44	34,21	177,5	5,63	18,76	110	9,09	27,01	120	8,33	39,30	571	1,75	13,72
120	8,33	33,39	201,3	4,96	18,01	111	9,01	26,95	164	6,10	34,22	631,5	1,58	12,41
124,5	8,03	33,28	204,3	4,89	17,98	112	8,93	26,90	172,8	5,79	33,41	722,8	1,38	10,79
137,5	7,27	32,01	247,2	4,04	16,95	149	6,71	25,04	181	5,52	32,53	806	1,24	9,60
158,5	6,31	30,37	298	3,36	16,13	151	6,62	24,88	245,5	4,08	27,23	891	1,12	8,60
167	5,99	29,53				186	5,38	23,28	248,3	4,03	26,97	975	1,03	7,77
241	4,15	24,70				214,5	4,66	22,12	298	3,36	24,28	1073	0,93	6,92
298	3,36	21,98				230,8	4,33	21,53	344	2,91	21,70	1145	0,87	6,39
						298	3,36	19,74	366	2,73	20,62	1265	0,79	5,66

2 570° n° 2			2 740 no 2			2 800° n° 2			2 900° n° 2		
T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$	T°K	$10^3/T$	$\chi_\perp - \chi_{//}$
77,5	12,90	40,76	77,5	12,90	23,42	77,5	12,90	24,00	77,5	12,90	28,36
96	10,41	37,92	148	6,76	20,06	95,5	10,47	22,90	113	8,85	26,58
97	10,31	37,68	149	6,71	20,01	98	10,20	22,84	113,5	8,81	26,47
101	9,90	37,20	191,3	5,23	18,52	138,5	7,22	21,19	137,5	7,27	25,36
134,8	7,42	33,71	192,3	5,20	18,50	142	7,04	21,10	139,5	7,17	25,20
139,5	7,17	33,19	294,5	3,40	16,20	178,5	5,60	19,79	173	5,78	23,52
142,3	7,03	32,68	298	3,36	16,15	181,5	5,51	19,72	176	5,68	23,44
208	4,81	26,90				241,5	4,14	18,11	184,5	5,42	23,12
213	4,69	26,78				298	3,36	16,82	198	5,04	22,55
298	3,36	22,19							224	4,46	21,49
									298	3,36	19,50

TABLEAU IV

$10^3/T$	a_T	b_T	c_T	$10^3/T$	a_T	b_T	c_T
1,4	0,444	0,516	0,149	2,4	0,751	0,785	0,156
1,5	0,476	0,546	0,154	2,5	0,777	0,808	0,161
1,6	0,507	0,573	0,155	2,6	0,804	0,832	0,167
1,7	0,541	0,603	0,156	2,7	0,829	0,854	0,171
1,8	0,575	0,629	0,147	2,8	0,855	0,876	0,165
1,9	0,606	0,657	0,148	2,9	0,882	0,897	0,145
2,0	0,636	0,684	0,152	3,0	0,905	0,919	—
2,1	0,665	0,711	0,159	3,1	0,930	0,943	—
2,2	0,695	0,738	0,164	3,2	0,954	0,963	—
2,3	0,724	0,762	0,160	3,3	0,985	0,984	—
				3,4	1	1	—

$$c_T = c = 0{,}158 \pm 0{,}007$$

IV. — Résultats.

Tous les résultats expérimentaux et tous les résultats des calculs précédemment exposés sont groupés en tableaux, pour le magnétisme au § 1, pour les rayons X au § 2,

1) *Mesures Magnétiques.*

a) *Résultats* (*).

L'examen du tableau I où sont consignées les valeurs des anisotropies $(\chi_\perp - \chi_{//1})$ et $(\chi_\perp - \chi_{//2})$ (Cf. Ch. II § 1) de 5 échantillons de pyrocarbone, nous permet d'affirmer l'existence, dans le plan de dépôt du pyrocarbone, d'une symétrie de révolution qui affecte ses propriétés magnétiques et donc nécessairement toutes ses propriétés physiques tensorielles du second ordre.

Nous avons réuni dans le tableau II les valeurs de $(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°}$ avant traitement thermique, de $(\chi_\perp - \chi_{//})_{298°}$, $\chi_{//}$, $3\overline{\chi}$, a et b, après traitement thermique, pour les deux séries d'échantillons respectivement traités 1 h 30 et 3 h. Ces deux séries proviennent de deux plaques de pyrocarbone différentes, toutes deux déposées à $2\,100° \pm 50$ °C mais dont les caractéristiques ne sont pas rigoureusement identiques.

Plaque n° 1 (*série des* 1 h 30) Caractéristiques moyennes

$\chi_{//} = 1{,}85$
$\chi_\perp - \chi_{//} = 22{,}5$
$\overline{L_a} = 200$ Å
$d_{002} = 3{,}417$ Å.

Plaque n° 2 (*série des* 3 h) Caractéristiques moyennes

$\chi_{//} = 2{,}00$
$\chi_\perp - \chi_{//} = 24{,}5$
$\overline{L_a} = 240$ Å
$d_{002} = 3{,}423$ Å.

TABLEAU V

H.T.T.°C	χ_1	$(\chi_3 - \chi_1)_{298°}$	$(\chi_3 - \chi_1)_{77°5}$	$\overline{\sin^2\theta}$	Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$
(1 h 30)					
—	0,50	26,53	47,67	0,102	18°
2 500	0,51	24,12	42,52	0,093	17°
2 630	0,34	18,36	25,60	0,069	15°
2 700	0,26	18,60	26,02	0,092	17°
2 800	0,23	18,32	25,70	0,065	14°
2 900	0,30	20,43	29,80	0,016	7°
(3 h)					
—	0,56	28,70	54,27	0,100	18°
2 500	0,55	27,21	51,32	0,099	18°
2 570	0,53	25,94	47,60	0,097	18°
2 700	0,28	18,68	26,99	0,089	17°
2 740	0,22	18,91	27,46	0,093	17°
2 800	0,33	18,59	26,54	0,064	14°
2 900	0,36	20,06	29,24	0,021	8°

(*) Toutes les valeurs seront données au signe moins et au facteur 10^{-6} près en unités uém C.G.S.

La différence entre les temps de traitement des deux séries n'affecte pas l'allure des phénomènes observés.

TABLEAU VI

Non traité n° 1		2 630° n° 1		2 900° n° 1		Non traité n° 2		2 570° n° 2		2 740° n° 2		2 800° n° 2		2 900° n° 2	
$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$
12,90	47,67	12,90	25,60	12,90	29,76	12,90	54,27	2,40	21,80	12,90	47,60	12,90	27,46	12,90	26,54	12,90	29,54
10,75	44,61	6,78	22,38	9,62	28,16	8,83	47,64	1,96	18,14	10,41	44,26	6,76	23,54	10,47	25,31	8,85	27,40
8,44	41,10	5,63	21,37	9,09	27,82	8,33	46,47	1,75	16,21	10,31	44,01	6,71	23,47	10,20	25,25	8,81	27,28
8,33	40,11	4,96	20,53	9,01	27,76	6,10	40,49	1,58	14,67	9,90	43,35	5,23	21,73	7,22	23,42	7,27	26,15
8,03	39,98	4,89	20,50	8,93	27,72	5,79	39,54	1,38	12,76	7,42	39,38	5,20	21,71	7,04	23,33	7,17	25,98
7,27	38,45	4,04	19,32	6,71	25,89	5,52	38,50	1,24	11,35	7,17	38,77	3,40	19,02	5,60	21,88	5,78	24,40
6,31	36,48	3,36	18,36	6,62	25,73	4,08	32,22	1,12	10,17	7,03	38,17	3,36	18,91	5,51	21,80	5,68	24,31
5,99	35,47			5,38	24,06	4,03	31,92	1,03	9,18	4,81	31,42			4,14	20,02	5,42	23,82
5,11	33,11			4,66	22,85	3,36	28,70	0,93	8,18	4,69	31,28			3,36	18,59	5,04	23,25
4,15	29,66			4,33	22,30	2,91	25,65	0,87	7,55	3,36	25,94					4,46	22,16
3,36	26,53			3,36	20,43	2,73	24,37	0,79	6,69							3,36	20,06

Les écarts sont dus à la non identité des deux plaques de départ. L'étude de la variation des paramètres magnétiques ou cristallins en fonction du temps de traitement, 15 mn, 1 h 30, 3 h a montré en effet que si le temps nécessaire pour atteindre un palier dépend de la température de traitement, ce temps dès 2 630 °C est de l'ordre de 1 h 30, et pour des températures de traitement plus élevées, inférieur à 1 h 30.

A ce tableau, il convient d'associer la figure 8 qui représente les variations de $(\chi_\perp - \chi_{//})$ et $\chi_{//}$ en fonction de H.T.T.

Les variations thermiques $(\chi_\perp - \chi_{//}) = f(1/T)$ de l'anisotropie des échantillons non traités et traités 1 h 30 à 2 630, 2 900° provenant de la plaque n° 1, des échantillons non traités, et traités 3 h à 2 570, 2 740, 2 800, 2 900° provenant de la plaque n° 2, sont reportés ci-dessous (tableau III). On peut considérer le comportement de ces échantillons comme représentatif de celui de tout l'ensemble de notre échantillonnage (voir tableau II). La variation thermique de l'anisotropie de l'échantillon non traité n° 2 a été mesurée entre 77,5 et 1 300 °K. Pour tous les autres échantillons les mesures ont été effectuées entre 77,5 et 298 °K.

La mesure des grandeurs $(\chi_\perp - \chi_{//})_T$ et $\chi_{//T}$ permet de calculer le rapport

$$c = \frac{b_T - a_T}{1 - b_T}.$$

Nous avons effectué ce calcul pour un pyrocarbone Raytheon déposé à 2 100 °C et non retraité. Les valeurs de $(\chi_\perp - \chi_{//})_T$ et $\chi_{//T}$ sont mesurées entre 298 °K et 715 °K. Aux erreurs expérimentales près, la valeur de c est indépendante de la température (tableau IV). On vérifie a posteriori l'invariabilité thermique de χ_1 sur laquelle sont basés les calculs de χ_3 et χ_1 (ch. II, § 2).

Les valeurs calculées de χ_1, $(\chi_3 - \chi_1)_{298\ °K}$, $(\chi_3 - \chi_1)_{77°5\ K}$, $\overline{\sin^2\theta}$ et Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$ sont groupées dans le tableau V. Les susceptibilités χ_1 portées dans la 2e colonne de ce tableau sont connues avec une erreur absolue de $\pm$ 0,03.

Connaissant $(\chi_3 - \chi_1)_{298\ °K}$ on calcule immédiatement à partir de $(\chi_\perp - \chi_{//}) = f(1/T)$ la variation thermique de l'anisotropie $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ des échantillons du tableau III.

L'ensemble de ces résultats, joint aux données cristallographiques qui vont suivre montre, on le précisera à nouveau plus loin, que le pyrocarbone est un carbone partiellement graphité particulier dont les caractéristiques magnétiques et cristallographiques varient au cours du traitement thermique pour tendre vers celles du graphite. Nous avons donc examiné si la formule modifiée ([33], [34]) du gaz bidimensionnel de porteurs de charges est valable

pour le pyrocarbone. Dans ce but à partir des courbes $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ nous avons cherché les paramètres χ_0, K_0 et Θ tels que

$$(\chi_3 - \chi_1)_T = \chi_0 + K_0 (1 - e^{-\Theta/T}).$$

Utilisant une méthode dont la critique est développée ailleurs ([27]) nous avons trouvé pour les paramètres χ_0, K_0, Θ les valeurs suivantes obtenues à partir des courbes expérimentales $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ pour $77{,}5 < T < 298°K$.

TABLEAU VII

H.T.T.	χ_0	K_0	Θ
—	6,5	47	165°
2 630°	11,5	16,2	165°
2 900°	9,7	21,3	208°
H.T.T. 3 h	χ_0	K_0	Θ
—	4,6	56,7	165°
2 570	5,8	47,2	165°
2 740	11,2	18,4	165°
2 800	9,8	18,2	198°
2 900	8,5	22	220°
Graphite Monocristallin	4,65	25,40	290°

b) *Remarques.*

Cet ensemble de résultats fournit des renseignements qui concernent d'une part les propriétés magnétiques d'un cristallite tel qu'il a été défini au chapitre II, ce sont χ_3, χ_1, χ_0, K_0. Θ, d'autre part, la répartition des cristallites dans les plaques étudiées, ce sont $\overline{\sin^2\theta}$ ou Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$. On peut formuler à propos de ces données les remarques suivantes :

1° La susceptibilité χ_1 dans le plan des cristallites est de l'ordre de 0,5 lorsque H.T.T. est inférieure à 2 600 °C, à partir de 2 600 °C elle est voisine de 0,3.

2° Pour le pyrocarbone tel qu'il a été déposé, la susceptibilité χ_3 est de l'ordre de 29, soit très supérieure à celle du graphite monocristallin $\chi_3 = 21$, ([35]) elle est peu affectée jusqu'à H.T.T. 2 600 °C, diminue brusquement à 2 600 °C puis passe par un large minimum (déjà signalé par Fischbach ([20], [21]) dont la valeur est de l'ordre de 19, et enfin, croît à partir de 2 800 °C vers la valeur du graphite (fig. 12, variation de $\chi_3 - \chi_1$); il est important de noter que pour un pyrocarbone en plaque déposé vers 2 100 °C, quel que soit le temps de traitement (1/4 h dans les mesures de Fischbach, 1 h 30 et 3 h dans notre cas), la susceptibilité moyenne $\chi_3 + 2\chi_1$, prend une valeur minimale inférieure à celle du graphite, $\chi_3 + 2\chi_1 = 21{,}6$ ([35]).

3° Les valeurs de χ_0 faibles pour un pyrocarbone non retraité et retraité jusqu'à H.T.T. 2 600 °C, augmentent très fortement de 2 600 à 2 800°, température à partir de laquelle elles semblent décroître.

Le paramètre K_0 remarquablement élevé pour le pyrocarbone non traité passe par un minimum dans la même zone que χ_3.

La température Θ reste constante jusqu'à H.T.T. 2 750 °C et sa valeur $\Theta = 165°$, comparée à celle du graphite, est faible. A partir de 2 750 °C, Θ semble croître régulièrement jusqu'à une valeur qui à 2 900° se rapproche de celle du graphite.

4° Le degré d'orientation préférentielle des cristallites dans le pyrocarbone sur lequel la valeur moyenne $\overline{\sin^2\theta}$, ou de manière plus figurative Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$, donne une information globale, augmente avec H.T.T. à partir de 2 600 °C lentement jusqu'à 2 800°, rapidement au delà.

2) *Mesures Cristallographiques.*

a) *Résultats.*

Les résultats ont été groupés pour chaque type d'échantillons dans les tableaux suivants :

— Plaquettes 10 × 5 × 0,8 mm étudiées en magnétisme • mesure de d_{002} et $1/\Delta$.

TABLEAU VIII

H.T.T. °C 1 h 30	d_{002} Å	Δ	$10^{-2}/\Delta$ radian^{-1}	H.T.T. °C 3 h	d_{002} Å	Δ	$10^{-2}/\Delta$ radian^{-1}
—	3,417	0,47°	1,22	—	3,423	0,44°	1,30
2 500	3,404	0,54°	1,06	2 500	3,411	0,48°	1,20
2 630	3,368	0,29°	1,97	2 570	3,405	0,56°	1,02
2 700	3,369	0,25°	2,26	2 700	3,372	0,28°	2,18
2 800	3,367	0,19°	2,90	2 740	3,371	0,28°	2,18
2 900	3,355	0,15°	3,82	2 800	3,368	0,24°	2,35
				2 900	3,361	0,14°	4,07

— Plaquettes 10 × 10 × 0,8 mm traités 3 h.
• mesure de d_{002}, $1/\Delta$ et $\overline{L_a}$.

TABLEAU IX

H.T.T. °C	d_{002} Å	Δ	$10^{-2}/\Delta$ radian^{-1}	$\overline{L_a}$ Å
—	3,429	0,39°	1,45	240
2 300	3,427	0,40°	1,44	230
2 500	3,417	0,45°	1,28	240
2 570	3,412	0,53°	1,09	240
2 630	3,372	0,36°	1,63	240
2 700	3,369	0,26°	2,18	300
2 740	3,368	0,23°	2,45	320
2 800	3,367	0,22°	2,54	450
2 900	3,357	0,17°	3,39	≫ 700

— Prismes 14 × 0,8 × 0,8 mm.
• Mesure de F(θ) : Fig 9.

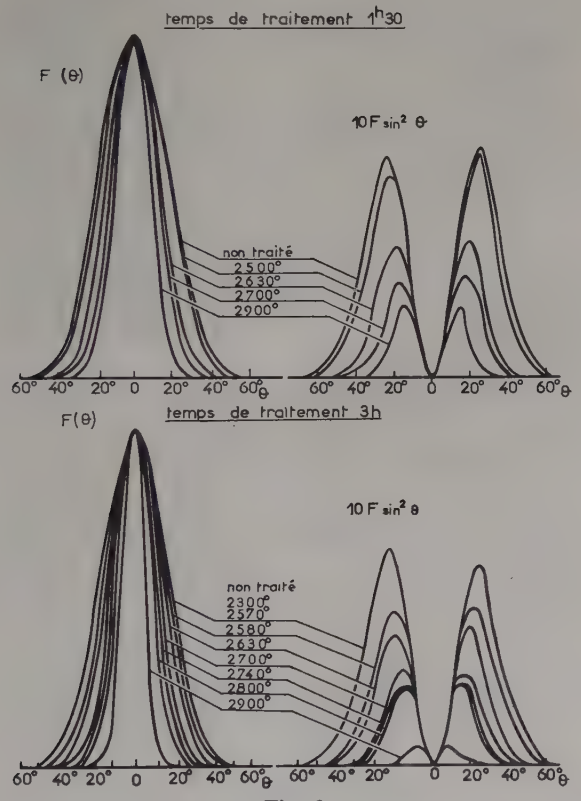


Fig. 9.

Sur cette figure sont représentés les réseaux de courbes F(θ) et 10 F(θ) $\sin^2\theta$ obtenus pour les deux séries de traitements thermiques de durées 1 h 30 et 3 h.

• Mesure de d_{002}, Δ pour les raies (002) et (004), mesure de $\alpha_{12°}$ et $\sin^2\theta$: tableau X.

b) *Remarques.*

On a répété à dessein les déterminations de d_{002} et $1/\Delta$ avec des montages différents sur des séries diverses d'échantillons traités pendant deux temps différents. La reproductibilité des phénomènes observés est très satisfaisante, compte tenu des erreurs expérimentales, voir les figures 10 et 12 qui représentent d_{002} et $1/\Delta$ en fonction de H.T.T. pour deux sortes d'échantillons.

TABLEAU X

Prismes 14 × 0,8 × 0,8 mm traités 1 h 30

H.T.T. °C	d_{002} Å	Δ	$\alpha_{12°}$ %	$\overline{\sin^2\theta}$	Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$
—	3,424	0,66°	50,5	0,08	16°
2 500	3,418	0,75°	51,5	0,08	16°
2 630	3,386	0,72°	61,5	0,05	13°
2 700	3,383	0,66°	69,5	0,04	11°
2 800	3,379	0,62°	—	—	—
2 900	3,376	0,56°	79,3	0,025	9°

Deux faits sont à remarquer concernant les diagrammes étudiés :

— quelle que soit la température de traitement, les raies (002) des échantillons de pyrocarbone sont toujours dissymétriques et l'aile de la raie de plus faible pente est située du côté des petits angles de diffraction ;

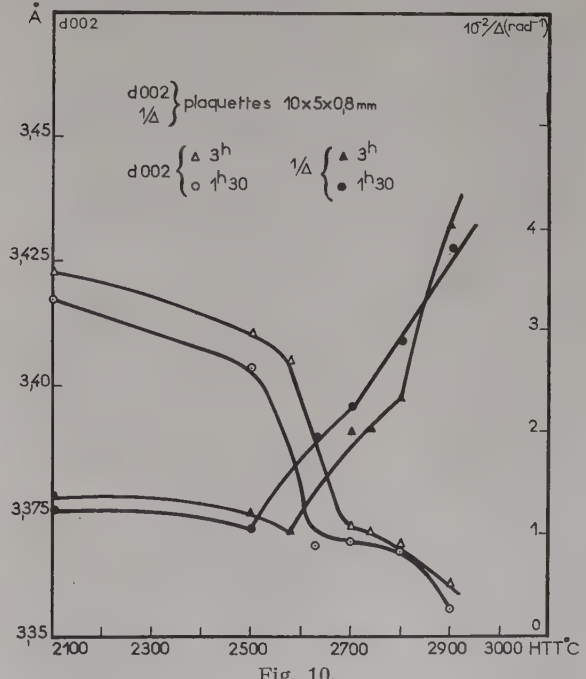


Fig. 10.

— au cours du traitement thermique, la modulation (101) caractéristique de l'arrangement

tripériodique du réseau graphitique n'apparaît sur les bandes (10) qu'à partir de 2 630 °C. (fig. 11, plaquettes 10 × 10 × 0,8 mm traitées 3 h).

sa valeur est trop élevée pour qu'on puisse la calculer avec précision à partir des bandes (10), on peut cependant affirmer qu'elle est supérieure à 700 Å.

TABLEAU XI

Prismes 14 × 0,8 × 0,8 mm traités 3 h

H.T.T. °C	d_{002} Å	Δ	d_{004} Å	Δ	$\alpha_{12°}$ %	$\overline{\sin^2\theta}$	Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$
—	3,424	—	3,425	—	50,5	0,08	16°
2 300	3,424	0,51°	3,407	0,93	50	0,08	16°
2 500	3,419	0,60°	3,399	1,14°	50	0,08	16°
2 570	3,401	0,71°	3,369	1,43°	57	0,06	14°
2 700	3,373	0,40°	3,368	0,65°	68,5	0,04	11°
2 740	3,373	0,38°	3,368	0,51°	70	0,03	10°
2 800	3,371	0,37°	3,367	0,50°	75	0,03	10°
2 900	3,367	0,32°	3,358	0,32°	96,5	0,01	6°

La disposition des échantillons sur le diffractomètre lors de l'enregistrement des bandes (10) est telle ([30]) qu'on n'enregistre la bande (101) que dans la mesure où les cristallites sont désorientés; le degré d'orientation préférentielle croît avec H.T.T., l'intensité de la modulation n'est donc pas aussi élevée qu'on pourrait l'attendre si on utilisait une poudre désorientée et non du pyrocarbone.

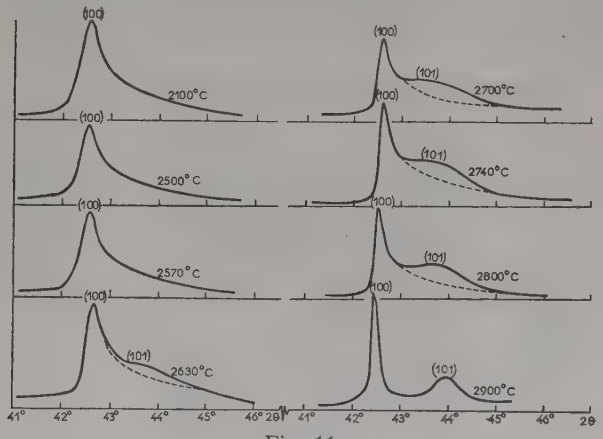


Fig. 11.

La figure (12) où sont représentés en fonction de H.T.T. les paramètres d_{002}, $1/\Delta$, $\bar{L}_a$ et $\alpha_{12°}$ sert de base aux commentaires qui suivent :

1° La variation de d_{002} avec H.T.T. est monotone mais présente, vers 2 580°, une quasi-discontinuité où la valeur de d_{002} décroît brutalement de 3,40 à 3,37 Å. Entre 2 600 et 2 800 °C, d_{002} reste sur un palier situé aux environs de 3,365 Å; à 2 900° l'espacement moyen de deux couches graphitiques est très voisin de celui du graphite, 3,354 Å.

2° La taille $\bar{L}_a$ des cristallites reste constante jusqu'à 2 630° puis croît à partir de 2 700°; à 2 900°,

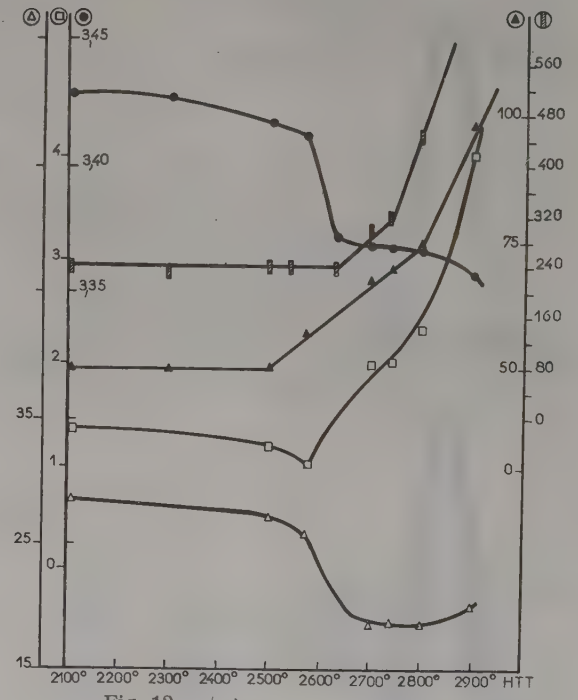


Fig. 12. — Légende : △ $\chi_3 - \chi_1$. □ $1/\Delta$ 10^{-2} (radian^{-1}). ● d_{002} (Å). ▲ $\alpha_{12°}$ (%). — $\bar{L}_a$ (Å).

3° Le paramètre $1/\Delta$ lié à l'épaisseur moyenne des cristallites accuse un minimum aux environs de 2 600°, il augmente ensuite avec H.T.T. de façon aussi rapide que $\bar{L}_a$. Ce minimum est certainement dû, plus qu'à une diminution de $\bar{L}_c$ à un maximum de défauts d'empilement des couches graphitiques perpendiculairement à l'axe *c*. Pour des températures de traitement plus élevées ces défauts s'atté-

nuent et l'épaisseur des couches augmente, en même temps que leur diamètre.

4° Le degré d'orientation préférentielle représenté par les paramètres de texture $\alpha_{12°}$ et $\sin^2\theta$ est sensiblement constant jusqu'à 2 600°, le traitement thermique à partir de 2 700° favorise la réorientation des cristallites parallèlement au plan des échantillons; à 2 900°. l'organisation est déjà excellente, pour 100% environ des cristallites l'angle de leur plan avec le plan de référence est inférieur à 12°.

V. — Comparaison. Discussions. Conclusion.

Avant de comparer données magnétiques et cristallographiques, répondons à la réserve formulée au chapitre II § 1 : on voit aisément que le cristallite dont on a mesuré les susceptibilités est bien celui qui est concerné par les mesures cristallographiques, c'est-à-dire un groupe de plans graphitiques parallèles, sans quoi les raies de diffraction seraient absentes, dont le diagramme de diffraction permet de mesurer les dimensions. D'autre part, l'existence d'une symétrie de révolution autour d'un axe perpendiculaire au plan de dépôt impose que les cristallites responsables des valeurs de $\sin^2\theta$ mesurées par voie magnétique et cristallographique soient uniquement ceux dont les plans sont perpendiculaires à une section quelconque normale au plan de dépôt. Les deux séries de valeurs sont donc comparables et l'accord excellent qu'on observe entre les valeurs de $\overline{\sin^2\theta}$ ou Arc sin $\sqrt{\overline{\sin^2\theta}}$ calculées à partir des deux méthodes est significatif (voir les dernières colonnes des tableaux V, X et XI — chapitre IV) on ne peut cependant s'attendre à une identité absolue, les échantillons utilisés pour chaque type de mesure n'étant pas les mêmes.

L'examen simultané des données magnétiques et cristallographiques fait apparaître un certain nombre de caractéristiques essentielles :

1) La composante diagonale χ_1 du tenseur des susceptibilités correspondant aux plans graphitiques est voisine de 0,5 tant que l'espacement moyen des couches graphitiques n'a pas subi la réduction brutale observée aux environs de 2 600 °C; elle passe à 0,3 lorsque l'organisation tripériodique s'instaure dans le pyrocarbone, c'est-à-dire à partir de 2 630° environ.

2) On observe jusqu'à H.T.T. 2 800° un parallélisme remarquable de d_{002} et χ_3 (fig. 12); ces deux grandeurs décroissent de 2 100 à 2 650°, l'abaissement le plus important (*) se produisant entre 2 600 et 2 650°; elles restent stationnaires entre 2 650 et 2 800°. A 2 900°, d_{002} est très voisin de 3,355 Å, espacement interréticulaire du graphite et χ_3 atteint 20, valeur voisine de 21, susceptibilité χ_3 du graphite monocristallin ([35]).

3) La taille des cristallites L_a, constante jusqu'à 2 700°, ne croît de façon très importante qu'à partir de 2 750°; c'est également à partir de cette température que l'organisation tripériodique du pyrocarbone atteint un degré élevé. Il y aurait ainsi deux domaines de H.T.T., séparés approximativement par H.T.T. 2 750°. Dans le domaine où H.T.T. est inférieure à 2 750 °C on peut considérer la structure du pyrocarbone comme bipériodique, dans celui où H.T.T. est supérieure à 2 750 °C, la structure tripériodique s'instaure progressivement. A 2 900 °C elle est importante mais non complète. Ce n'est qu'à partir de H.T.T. 3 250° qu'on peut obtenir des pyrographites qui sont véritablement des monocristaux de graphite à structure mosaïque ([14, 16, 36]).

Les paramètres χ_0, K_0, Θ déterminés à partir des variations à basse température de l'anisotropie des pyrocarbones ont des valeurs qui varient de la façon suivante : jusqu'à 2 750° Θ est constant, K_0 décroît de 56 jusqu'à une valeur minimale 18 pour la série 2 des échantillons, de 47 à 16 pour la série 1 et la décroissance de K_0 portée en fonction de d_{002} est très approximativement linéaire, χ_0, augmente fortement pour atteindre une valeur maximale de 11 environ; à partir de 2 750°, Θ et K_0 augmentent, χ_0 diminue et ces paramètres semblent tendre vers ceux du graphite monocristallin ([27]). Ainsi, existe-t-il un domaine de H.T.T. où la variation de la taille des cristallites est faible et le degré d'organisation tripériodique nul ou négligeable, dans ce domaine le comportement magnétique du pyrocarbone pourrait être considéré comme celui d'un système graphitique bipériodique, la seule variable étant l'espacement d_{002} des plans graphitiques; ceci explique d'ailleurs que, ramenée au cristallite, l'anisotropie $(\chi_3 - \chi_1)$ soit différente d'un échantillon à l'autre. Lorsqu'il y a rapprochement des plans graphitiques sans intervention concurrente d'une

(*) Lors d'une étude de la résistivité, du coefficient de Hall et du pouvoir thermoélectrique des pyrocarbones en fonction de la température de dépôt des échantillons, Ubbelohde et ses collaborateurs ([18, 19]) ont mis en évidence une variation de l'espacement des couches graphitiques en fonction de la température de dépôt présentant des caractéristiques du même type que celles de la courbe $d_{002} = f(\text{H.T.T})$ précédemment décrite, en particulier une diminution brutale de l'espacement à 1 950°. A cette même température de 1 950 °C on note un changement d'allure marqué des courbes représentant la résistivité en fonction de la température de dépôt.

organisation tripériodique, il se produit une modification de l'interaction entre plans graphitiques qui affecte χ_0 et K_0. Tant que l'organisation tripériodique n'est pas importante, non plus que la taille des cristallites, Θ n'est pas modifié. Dans cet ordre d'hypothèses, est-il possible d'obtenir une interprétation quantitative des phénomènes observés dans le domaine des H.T.T. inférieures à 2 750°?

Le modèle de bande élaboré par Slonczewski et Weiss ([37]) pour le graphite tridimensionnel à l'aide d'une méthode de perturbations utilisant la théorie des groupes a été adapté par Marchand ([38]) au cas des pyrocarbones. Le calcul théorique de la susceptibilité magnétique d'un pyrocarbone à l'aide du modèle de Slonczewski ainsi modifié, conduit à l'expression

$$\chi_3 - \chi_1 = K_0^* \left[\frac{\cos \varphi_0}{\pi} \operatorname{Log} \left(\frac{1 + \sin \varphi_0}{\cos \varphi_0} \right) + \left(1 - \frac{2\varphi_0}{\pi} \right) (1 - e^{-\varepsilon_0/2kT}) \right] \quad (4)$$

dans laquelle

$K_0^* = -\gamma_0^2 a_0^2 \frac{\pi e^2}{h^2} \frac{1}{\varepsilon_0}$;

$\cos \varphi_0 = \frac{\varepsilon_0}{2\gamma_1}$;

e : charge de l'électron;
h : constante de Planck;
k : constante de Boltzmann.

ε_0 : énergie du niveau de Fermi de la bande π du pyrocarbone;
a_0 : côté de la maille élémentaire du réseau graphitique;
γ_0, γ_1 : paramètres d'interaction entre atomes de carbone dont la signification est précisée dans ce qui suit.

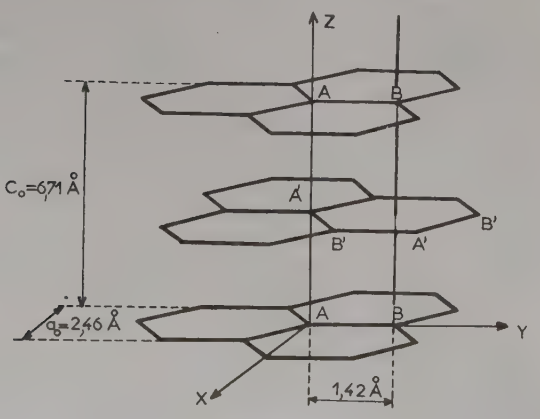


Fig. 13.

Le graphite a une maille hexagonale de dimensions $a_0 = 2{,}46$ Å; $c_0 = 6{,}71$ Å, contenant 4 atomes de carbone. L'empilement des plans graphitiques est du type 1, 2, 1, 2, il y a donc dans la maille (fig. 13) deux types d'atomes A et B : les atomes A dont les plus proches voisins sont distants de 3,35 Å et situés sur un axe parallèle à z passant par leur centre; les atomes B qui n'ont pas plus de proches voisins ce type.

Les différences essentielles entre le graphite et le pyrocarbone résident dans l'espacement des couches graphitiques qui est notoirement plus élevé dans le pyrocarbone que dans le graphite et dans l'arrangement de ces plans qui est turbostratique pour le pyrocarbone, tripériodique pour le graphite. Dans le modèle de Slonczewski et Weiss transposé au pyrocarbone, le diagramme des énergies possibles pour un électron dont le vecteur nombre d'onde a les composantes k dans le plan xy et k_z sur l'axe z du réseau est le suivant

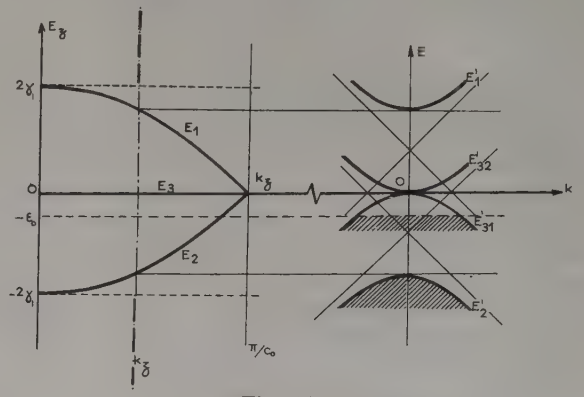


Fig. 14.

L'énergie E_z en fonction de k_z peut prendre les valeurs (*)

$E_1 = 2\gamma_1 \cos \varphi$;
$E_2 = -2\gamma_1 \cos \varphi$;
$E_3 = 0$; énergie deux fois dégénérée.

$\varphi = \frac{c_0 k_z}{2}$;

Pour une valeur donnée de k_z l'énergie totale est représentée en fonction de k par des hyperboles E'_1, E'_2, E'_{31}, E'_{32} d'équation :

$$E_{totale} = \pm \frac{E_1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{3 a_0^2 \gamma_0^2 k^2}{E_1^2}} \right)$$

a_0, c_0 : dimensions de la maille hexagonale élémentaire du graphite;
γ_0 : paramètre lié à l'interaction entre deux atomes A et B d'un même plan graphitique (fig. 13);
γ_1 : paramètre lié aux interactions entre plans voisins, en particulier entre atomes de carbone A et A' (fig. 13).

La valeur du paramètre $\overline{L}_a$ des cristallites dans les pyrocarbones étant élevée, on peut admettre que

(*) Les notations utilisées sont celles des mémoires de Nozières ([39]) et McClure ([40]).

l'énergie ε_0 du niveau de Fermi de la bande π est faible. On a représenté (fig. 14) la manière dont les bandes d'énergie délimitées par E'_1 E'_{32} E'_{31} et E'_2 sont remplies.

Soit φ_0 l'abscisse du point où la droite $E_z = \varepsilon_0$ coupe la courbe $E_2 = -2\gamma_1 \cos\varphi$, on peut démontrer que pour $0 < \varphi < \varphi_0$ les hyperboles E_1' E_2' E_{31}' E_{32}' sont assimilables à des paraboles et que, pour $\varphi_0 < \varphi < \pi/2$ il est possible de remplacer ces hyperboles par des droites parallèles à leurs asymptotes et passant par leur sommet.

La susceptibilité diamagnétique d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges dans chacun des domaines précédemment définis est la suivante :

$$0 \leqslant \varphi < \varphi_0 \qquad \chi(\varphi) = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{h^2}\frac{\pi a_0^2 \gamma_0^2}{\gamma_1 \cos\varphi}$$

$$\varphi_0 < \varphi \leqslant \pi/2 \qquad \chi(\varphi) = K_0^*(1 - e^{-\varepsilon_0/2kT}).$$

La susceptibilité réelle d'un pyrocarbone peut donc s'exprimer ainsi

$$\chi_r = \chi_3 - \chi_1 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \chi(\varphi)d\varphi$$

$$= \frac{2}{\pi}\left[\frac{\varepsilon_0 K_0^*}{4\gamma_1}\int_0^{\varphi_0}\frac{d\varphi}{\cos\varphi} + K_0^*(1 - e^{-\varepsilon_0/2kT})\int_{\varphi_0}^{\pi/2} d\varphi\right]$$

soit en définitive selon l'expression (4) donnée plus haut. L'expérience a montré que les pyrocarbones considérés ont une susceptibilité de la forme

$$(\chi_3 - \chi_1) = \chi_0 + K_0 \ (1 - e^{-\Theta/T}) \quad (5)$$

L'identification des expressions (4) et (5) conduit aux égalités suivantes :

$$\begin{cases} \chi_0 = K_0^* \dfrac{\cos\varphi_0}{\pi} \operatorname{Log}\left(\dfrac{1 + \sin\varphi_0}{\cos\varphi_0}\right) & (6) \\ K_0 = K_0^*\left(1 - \dfrac{2\varphi_0}{\pi}\right) & (7) \\ \Theta = \dfrac{\varepsilon_0}{2k}. & (8) \end{cases}$$

Le rapport

$$\frac{\varepsilon_0}{2\gamma_1} = \cos\varphi_0$$

intervient dans l'expression théorique de χ_0; le terme $|\cos\varphi_0|$ devant être compris entre 0 et 1, l'expression de χ_0 n'a de sens que pour des valeurs de $2\gamma_1$ supérieures à ε_0; pour des valeurs inférieures, le domaine d'approximation « parabolique » disparaît et dans le cadre des approximations faites, la susceptibilité théorique du pyrocarbone se réduit au terme $K_0^*(1 - e^{-\Theta/T})$.

La connaissance de Θ, K_0 et χ_0 permet de déterminer les paramètres ε_0, γ_0 et γ_1 pour chaque pyrocarbone :

— pour des valeurs de H.T.T. comprises entre 2 100 et 2 750 °C le paramètre expérimental Θ est constant et égal à 165°. On en déduit ε_0

$\varepsilon_0 = 0{,}0284$ eV;

— le calcul de γ_1 est effectué à partir de l'expression

$$\frac{\chi_0}{K_0} = \frac{\cos\varphi_0}{\pi - 2\varphi_0} \operatorname{Log}\left(\frac{1 + \sin\varphi_0}{\cos\varphi_0}\right) \quad (9)$$

— enfin, K_0^*, c'est-à-dire γ_0 est calculé à partir de (6) ou (7).

Le paramètre γ_0 qui est lié à l'interaction entre atomes de carbone A et B dans le plan doit être indépendant du pyrocarbone considéré. Une des conditions de validité du modèle décrit est donc que les valeurs de γ_0, déduites des données expérimentales, soient sensiblement constantes. En ajoutant aux valeurs du tableau VII (chap. IV § 1) les valeurs de K_0 et χ_0 déterminées en supposant que Θ est le même pour tous les pyrocarbones traités entre 2 100 et 2 750 °C et en utilisant les susceptibilités déterminées à 298 et 77,5 °K (voir tableau II, chap. IV § 1), on obtient les séries de résultats suivantes :

TABLEAU XII

H.T.T. (1 h 30)	K_0	χ_0	$\gamma_{0\,eV}$	$\gamma_{1\,eV}$	d_{002} Å
—	47	6,5	2,73	0,015	3,417
2 500	40,41	6,9	2,60	0,0155	3,404
2 630	16,20	11,5	2,62	0,0324	3,368
2 700	16,29	11,67	2,64	0,0328	3,369
H.T.T. (3 h)	K_0	χ_0	$\gamma_{0\,eV}$	$\gamma_{1\,eV}$	d_{002} Å
—	56,7	4,6	2,85	0,0146	3,423
2 500	52,95	4,68	2,76	0,0147	3,411
2 570	47,2	5,8	2,69	0,0150	3,405
2 700	18,25	10,91	2,52	0,0269	3,372
2 740	18,4	11,2	2,55	0,0276	3,371

La valeur de γ_0 se révèle sensiblement constante et se situe aux environs de 2,6 eV. Le tableau XIII groupe les déterminations de γ_0 effectuées par un certain nombre d'auteurs pour le graphite.

TABLEAU XIII

	γ_0(eV)	Mode de Détermination
Lomer [41]	3	Théorie
Slonczewski et Weiss	2,3	Théorie
Mc Clure [42, 43, 44]	2,6-2,8	Susceptibilité diamagnétique
Nozières [39]	2	Résonance cyclotron

L'ordre de grandeur de la valeur trouvée est donc satisfaisant.

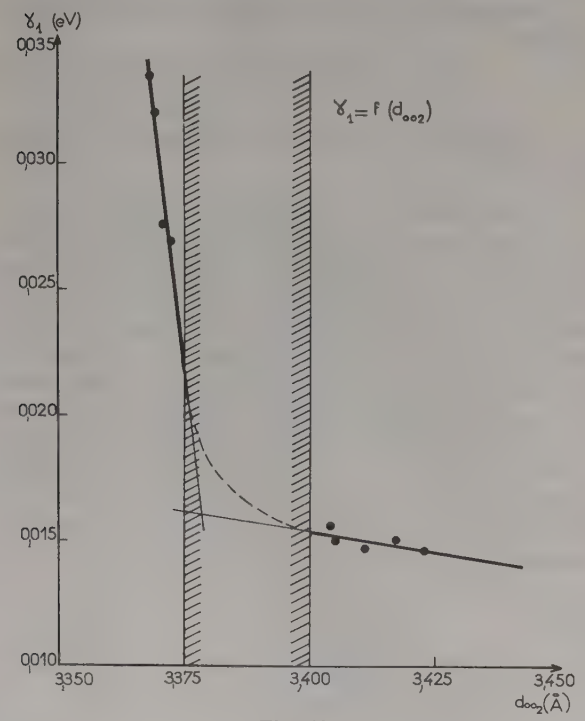


Fig. 15.

Les valeurs de γ_1 proposées pour le graphite, 0,3 eV [45] 0,27 eV [44], 0,14 eV [46] sont très supérieures à celles qui ont été déterminées pour le pyrocarbone. C'est là un résultat attendu : la structure du pyrocarbone étant turbostratique, le nombre des atomes en interaction du type A — A′ est peu élevé et l'interaction entre plans voisins très faible. On a reporté figure 15 les valeurs de γ_1 en fonction de d_{002}. Sur la courbe obtenue on observe deux domaines de variation distincts; lorsque d_{002} est compris entre 3,40 et 3,43 Å γ_1 varie peu, lorsque d_{002} est inférieur à 3,375 Å, γ_1 varie par contre de façon importante. (C'est également à à partir de 3,375 Å que l'organisation tripériodique se manifeste dans le pyrocarbone.)

Une telle courbe peut se paramétrer à l'aide d'une expression du type $\gamma_1 = A\ d^{-n}$; les points $\log \gamma_1 = -n \log d_{002} + \log A$ se placent en effet avec une assez bonne précision sur une droite de pente — 55. On ne saurait aller plus loin dans ce genre de considérations sur une courbe empirique, mais on peut remarquer que dans le domaine limité $3{,}40 < d_{002} < 3{,}43$ Å. la variation de γ_1 en fonction de d peut tout aussi bien être paramètrée de façon linéaire. L'équation de la droite moyenne tracée à partir des données précédentes est la suivante :

$$\gamma_1 = -0{,}032\ d_{002} + 0{,}1242 \qquad \begin{cases} \gamma_1 : \text{eV} \\ d_{002} : \text{Å} \end{cases} \qquad (10)$$

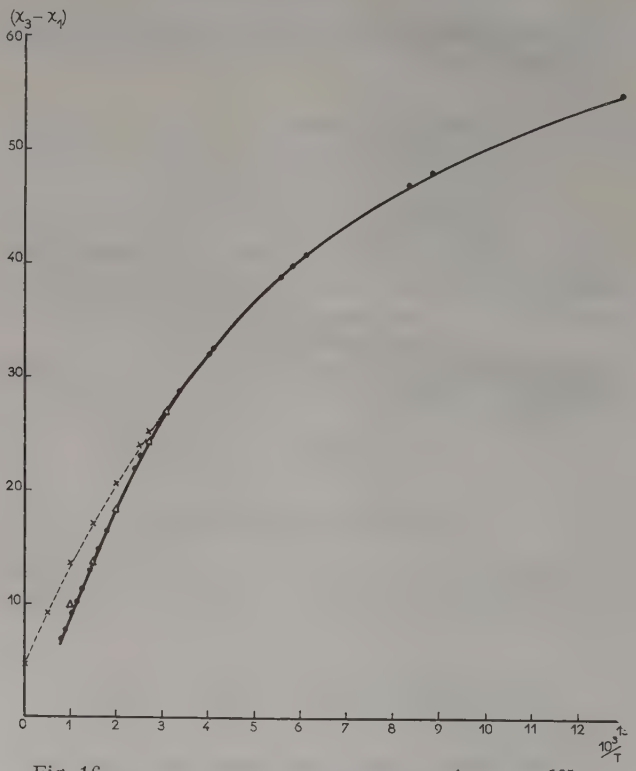


Fig. 16. — Légende : × $\chi_3 - \chi_1 = 4{,}65 + 56{,}65\left(1 - e^{-\frac{165}{T}}\right)$; ● $\chi_3 - \chi_1$ expérimental ; △ $\chi_3 - \chi_1$ calculé.

En adoptant comme hypothèse de travail la variation de γ_1 en fonction de d_{002} on peut expliquer l'anomalie de la variation thermique à haute température observée pour l'anisotropie magnétique d'un pyrocarbone 2 100 °C non traité : lorsqu'on paramètre la courbe expérimentale $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ de cet échantillon (tableau VI), l'accord est excellent entre la courbe théorique $\chi_3 - \chi_1 = \chi_0 + K_0\,(1 - e^{-\Theta/T})$

et la courbe expérimentale tant que la température de mesure T reste dans les limites (77,5-298 °K); lorsque T est supérieur à 298 °K, les courbes divergent notablement, la courbe théorique se plaçant au-dessus de la courbe expérimentale qui semble tendre vers l'origine (fig. 16).

Différents auteurs ([47, 48, 49]) ont mesuré en fonction de la température l'espacement interréticulaire du graphite et de carbones partiellement graphités. Pour tous ces carbones la variation de d en fonction de t(°C) est de la forme $d = A + Bt + Ct^2$ et les coefficients B et C sont indépendants du degré de graphitation. On peut donc supposer que l'espacement d_{002} des pyrocarbones obéit à une loi du même type. Pour l'échantillon non traité l'expression de d_{002} en fonction de la température a été déterminée à partir de la valeur expérimentale de d_{002} à 298 °K et des valeurs de B et C mesurées par Kwan Teh Yang ([49]) :

$$d_{002} = 3{,}4207 + 0{,}919.10^{-4}\, t + 0{,}53.10^{-8}\, t^2 \quad (t\ ^\circ\mathrm{C}). \quad (11)$$

Le paramètre γ_1 qui dépend de d_{002} pourrait donc varier en fonction de la température; l'allure de la variation thermique expérimentale de l'anisotropie doit alors être différente de ce qu'elle serait si le pyrocarbone conservait des caractéristiques cristallographiques constantes dans tout le domaine de mesure. L'équation (10) permet de calculer γ_1 pour chaque valeur de d_{002}, c'est-à-dire de T. Les paramètres ε_0 et K_0^* étant indépendants de T, de la valeur de γ_1 à la température T, on déduit $\varphi_{0T} = \mathrm{Arc}\cos\frac{\varepsilon_0}{2\gamma_1}$ ainsi que les valeurs χ_{0T} et K_{0T} de χ_0 et K_0 à la température T. Dès T = 450 °K la diminution de γ_1 est telle que le rapport $\frac{\varepsilon_0}{2\gamma_1}$ devient supérieur à 1 : à partir de cette température l'expression théorique de $(\chi_3 - \chi_1)$ se limite donc, comme il a été dit précédemment à $(\chi_3 - \chi_1)_T = K_0^*(1 - e^{-\Theta/T})$.

En définitive pour

$$T < 450\ ^\circ\mathrm{K} \quad (\chi_3 - \chi_1)_T = \chi_{0T} + K_{0T}(1 - e^{-\Theta/T}) \quad (12)$$

pour

$$T > 450\ ^\circ\mathrm{K} \quad (\chi_3 - \chi_1)_T = K_0^*(1 - e^{-\Theta/T}) \quad (13)$$

Partant des valeurs

$$\begin{cases} \chi_0\,(298^\circ) = 4{,}6; \\ K_0\,(298^\circ) = 56{,}7; \\ \varepsilon_0 = 0{,}0284\ \mathrm{eV}; \\ \gamma_1\,(298\ ^\circ\mathrm{K}) = 0{,}0146; \\ K_0^* = 66; \\ \Theta = 165^\circ. \end{cases}$$

on a calculé $(\chi_3 - \chi_1)$ en fonction de T dans les domaines délimités ci-dessus. A basse température, bien que la contraction du pyrocarbone soit loin d'être négligeable, on peut vérifier que l'écart entre la valeur expérimentale (ou aussi bien la valeur déduite de l'expression $4{,}6 + 56{,}7\ (1 - e^{-165/T})$ et la valeur calculée à partir de l'expression (12) est inférieure à 2%. Le même calcul mené pour les hautes températures conduit aux résultats suivants :

$10^3/T$	γ_1	χ_0/K_0	K_0	χ_0	$(\chi_3 - \chi_1)$ calculé	$(\chi_3 - \chi_1)$ expérience	$(\chi_3 - \chi_1)$ paramètre
3,356	0,01454	0,082	56,78	4,6	28,70	28,70	28,70
3,096	0,01448	0,075	57,4	4,30	27,21	27,20	27,28
2,68	0,01434	0,050	59,7	2,99	24,33	24,30	24,90
2,151	0,01426	0,030	61,8	1,85	22,82	22,80	23,87
2	< 0,0142	0	66	0	18,55	18,30	20,60
1,5	(idem)	(idem)	66	(idem)	14,06	13,70	16,75
1	(idem)	(idem)	66	(idem)	10,0	9,2	13,29
0,5	(idem)	(idem)	66	(idem)	5,25	—	9,15

Alors que la divergence entre les valeurs de $\chi_3 - \chi_1$ déduites des paramètres χ_0 (298°), K_0 (298°) et les valeurs expérimentales s'accentue lorsque la température croît, on observe un très bon accord entre ces mêmes valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir de (12) et (13) (fig. 16).

Cet accord constitue une vérification a posteriori des diverses hypothèses formulées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. E. Sawyer. — U.S. *Patent*, 1880, **229**, 335.
(2) L. Meyer. — *Trans Faraday. Soc.*, 1938, **34**, 1056.
(3) R. O. Grisdale, A. C. Pfeister and W. Von Roosbroeck. — Bell, System Tech. J., 1951, **30**, 271.
(4) A. R. G. Brown, A. R. Hall and Watt. — *Nature.*, 1953, **172**, 1145.

(5) A. R. G. Brown, W. Watt, R. W. Powell and R. P. Tye. — *British J. Appl. Phys.*, 1956, **7**, 73.
(6) A. R. G. Brown and W. Watt. — *Industrial Carbon and Graphite Soc. of Chem. Ind.*, 1958, **86**, 100.
(7) R. J. Diefendorf. — *J. Chim. phys.*, 1960, **57**, 815-821.
(8) X. Duval. — *J. chem. Phys.*, 1950, **47**, 339.
(9) X. Duval. — *Ann. Chim.*, 1955, **10**, 903.
(10) S. L. Blum and J. Pappis. — *Electronic Progress*, 1960, **4**, (6) 17-21.
(11) J. Pappis and S. L. Blum. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, **44**, 592-597.
(12) O. J. Guentert and C. T. Prewitt. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1960, **5**, 187.
(13) O. J. Guentert and S. Cvikevich. — *Acta crystallogr.*, 1960, **13**, 1059-1060.
(14) O. J. Guentert. — *J. chem. Phys.*, 1962, **17**, 884.
(15) C. A. Klein. — *Tech. Mem of Raytheon Company*, T 341 1961.
(16) C. A. Klein, W. D. Straub and R. J. Diefendorf. — *Phys. Rev.*, 1962, **125**, 468.
(17) C. A. Klein and W. D. Straub. — *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 1581-1583.
(18) L. C. Blackman, G. Saunders and A. R. Ubbelohde. — *Proc. Roy. Soc.*, 1961, A **264**, 1934.
(19) A. R. Ubbelohde. — *Proc. Conf. Carbon* 5th. *Pennstate.*, 1962, **1**.
(20) D. B. Fischbach. — *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 1613-1614.
(21) D. B. Fischbach. — *Tech. Rep. of the Jet Propulsion Laboratory*, 1961, **32**, 165.
(22) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. phys.* 1952, **49**, 470.
(23) A. Pacault, J. Duchene et J. Baudet. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3641-3643.
(24) K. S. Krishnan, B. C. Guha and S. Banerjee. — *Phil. Trans Roy. Soc*, 1933, A 231-235.
(25) K. S. Krishnan and S. Banerjee. — *Phil. Trans. Roy Soc.*, 1934-1935, A **234**, 265.
(26) R. Pointeau et E. Poquet. — *C.R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 546.
(27) E. Poquet. — *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(28) E. Poquet, A. Pacault, N. Lumbroso et J. Zanchetta. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 706.
(29) B. E. Warren. — *Phys. Rev.*, 1941, **9**, 693.
(30) H. Gasparoux. — *Thèse* 3^{e} *cycle*, Bordeaux, 1962.
(31) C. R. Houska and B. E. Warren. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 1503.
(32) J. Maire et J. Mering. — *Proc. Conf Carbon* 4 *th. Buffalo*, 1959.
(33) A. Pacault et A. Marchand. — *C.R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 489.
(34) A. Marchand. — *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chim.*, 1957, **13**, **2**, 469.
(35) E. Poquet, N. Lumbroso, J. Hoarau, A. Marchand, A. Pacault et de D. E. Soule. — *J. Chim. phys.*, 1960, **57**, 866.
(36) J. Maire. — Communication privée.
(37) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. — *Phys. Rev.*, 1957, **109**, 272-279.
(38) A. Marchand. — *Proc. Conf. Carbon* 6 *th Pittsburgh* 1963 publiés dans « Carbon » Pergamon Press.
(39) P. Nozières. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1510-1521.
(40) J. W. McClure. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 612.
(41) W. H. Lomer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A **227**, 330.
(42) J. W. McClure. — *Phys. Rev.* 1956, **104**, 666.
(43) J. W. McClure. — *Phys. Rev.*, 1960, 119-2, 606-613.
(44) J. W. McClure and Y. Yafet. — *Proc. Conf. Carbon* 5 *th* Pennstate, 1962, 22.
(45) D. F. Johnston. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1955, A, **227**, 349.
(46) W. S. Boyle, and P. Nozières. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 782.
(47) J. B. Nelson and D. P. Riley. — *Proc. Phys. Soc.*, 1945, **57**, 477.
(48) E. G. Steward and B. P. Cook. — *Nature.*, 1960, **185**, 78.
(49) Kwan Teh Yang. — *Proc. Conf. Carbon* 5 *th Pennstate.*, 1962, 492.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2^{e} trimestre 1963. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES. *Printend in France.*

QUATRIEME PARTIE

Diamagnétisme du graphite monocristallin.

DIAMAGNETISME DU GRAPHITE MONOCRISTALLIN

Les hydrocarbures aromatiques condensés, les carbones partiellement graphités, les pyrocarbones, sont autant de termes de la série des composés à structure cyclique insaturée qui commence au benzène et s'achève au graphite. L'intérêt que présente le graphite comme terme ultime d'une telle série nous a incités à reprendre l'étude de son diamagnétisme. Non que le graphite n'ait été l'objet de nombreuses études (1) (2), la plus complète étant due à Krishnan et Ganguli (3), mais les différentes considérations suivantes justifient un tel travail :

la possibilité d'étudier des monocristaux de graphite très pur

la mise au point au cours de ces dernières années de techniques sûres et d'appareils très précis de mesure des susceptibilités (4) (5) et des anisotropies magnétiques (6) (7) (voir I ch.A)

la détermination absolue de l'anisotropie de l'orthodiphénylbenzène, cristal désormais choisi comme référence pour les mesures relatives d'anisotropie (voir I ch.B)

l'extension du domaine de température prospecté

PRESENTATION DES CRISTAUX

Les monocristaux de graphite étudiés sont des cristaux artificiels ou des cristaux naturels de l'Essex Country (N.Y - U.S.A.), extraits par l'acide chlorhydrique du marbre qui les contient*. Ils ont été purifiés par un courant de chlore à 3000° C. Leur teneur en impuretés est inférieure à 2.10^{-5} et un soin particulier a été pris pour l'élimination du fer (quantité inférieure à 2.10^{-6}) dont on s'est assuré en constatant que le magnétisme est indépendant de l'induction magnétique (8).

La masse, la masse volumique et les dimensions de quelques uns d'entre eux sont réunies dans le tableau I.

Cristal n°	Masse en mg	Masse volumique en $g.cm^{-3}$	Epaisseur en mm	Diamètre moyen en mm
1	4,71	2,17	0,16	5,0
2	3,81	2,25	0,20	3,25
3	1,65	2,14	0,12	2,7
4	4,60	2,30	0,15	4,5

Tableau I

Ils se présentent sous l'aspect de disques plats de forme irrégulière et légèrement striés. Leur faible épaisseur les rend fragiles et n'exclue pas une légère courbure du plan du disque.

MESURES MAGNETIQUES

Les mesures d'anisotropie magnétique ont été faites par la méthode de l'angle critique de Krishnan (9) à l'aide d'appareils spécialement étudiés (6) (7) pour donner une précision supérieure à 1/1000 et avec lesquels, grâce à un four et à un cryostat (voir I ch.A) les mesures peuvent être faites de 20° K à 2500° K.

Les mesures sont relatives. La référence est un cristal d'orthodiphénylbenzène dont l'anisotropie absolue a été précédemment mesurée (10) (voir I ch.B)

$$(\chi_c - \chi_a) = -90,19.10^{-6} \text{ à } 293° \text{ K}$$

* Ces cristaux nous ont été fournis par D. E. SOULE

La mesure de la plus grande susceptibilité χ_1 a été faite à l'aide d'un appareil déjà décrit et fondé sur la méthode de Faraday (5) et par la méthode d'immersion suivante dérivant de celle de Rabi (11).

Le cristal dont on veut mesurer la plus grande susceptibilité χ_1 (la plus petite en valeur absolue) est mis en suspension dans une solution d'iodure de méthylène (masse volumique : 3,325 g cm^{-3}) , d'acétone et de chlorure ferrique en proportion telle que la solution ait même masse volumique ρ et même susceptibilité volumique $\kappa_1 = \chi_1 \rho$ que le cristal. Ces deux conditions sont obtenues par réajustements successifs de la composition de la solution jusqu'au moment où le cristal, placé dans un fort gradient d'induction, est dans un état d'équilibre indifférent. La susceptibilité κ_1 du cristal est alors égale à la susceptibilité volumique de la solution, que l'on mesure avec un appareil de Gouy-Pascal (12).

Cependant , lorsque cette susceptibilité κ_1 est inférieure à la susceptibilité de la solution iodure de méthylène - acétone de densité égale à celle du cristal, l'artifice suivant a été employé.

Un petit morceau d'étain de masse bien inférieure à celle du cristal est collé à ce dernier de façon à l'alourdir. Le mélange iodure de méthylène-acétone correspondant à l'équilibre gravifique est alors plus riche en iodure de méthylène et possède par conséquent une susceptibilité volumique plus faible. L'ajustement magnétique est fait en ajoutant quelques gouttes de chlorure ferrique. La très faible susceptibilité de l'étain

$$\overline{\chi} = + 0{,}026.10^{-6} \text{ u.e.m.cgs}$$

dont on peut d'ailleurs tenir compte, explique l'heureux emploi de ce procédé.

MESURE DE LA TEMPERATURE

Aux cours des mesures faites aux températures inférieures à 292° K le cristal suspendu au fil de quartz est protégé par un manchon de laiton ayant pour rôle d'uniformiser la température et dans lequel se trouve placé le thermocouple à 1 mm au plus de la base du cristal.* Les températures inférieures à 298° K ont été mesurées à l'aide d'un couple cuivre-constantan soigneusement étalonné. Les températures choisies pour l'étalonnage sont celles données par des thermomètres à pression de vapeur d'oxygène et de propane (mesure de la pression de vapeur en équilibre avec le liquide), les bains étant l'azote liquide dans le premier cas et le mélange carboglace-acétone dans le second.

La soudure du thermocouple ne pouvant être exactement à la place du cristal au cours des mesures d'anisotropie, on a déterminé la température effective du cristal, en le remplaçant par un deuxième thermocouple étalonné et en mesurant l'écart de température donné par ces deux thermocouples voisins. Cet écart n'excède pas un demi degré à 77° K et est négligeable pour des températures supérieures à 200° K. La constance de la température au cours des mesures d'anisotropie est assurée à mieux de 0,1 degré à 77° K et de 0,05° à 200° K. Compte tenu des corrections faites et des précautions prises on peut estimer que la température du cristal est connue à 0,5° près pour des températures de l'ordre de 80° K et à 0,25° près au voisinage de la température ordinaire.

Pour les températures supérieures à 298° K le cristal est suspendu à une tige de tungstène. Entre 292° et 1000° K les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel avec une précision de 0,5 % environ ; entre 1000° K et 1700° K à l'aide d'un thermocouple platine, platine-rhodié avec la même précision ; au-dessus de 1700° K à l'aide d'un pyromètre optique, la précision n'étant plus alors que de 2 à 3 % . L'étude présente ayant pour objet essentiel la variation de $(\chi_3 - \chi_1)$ en fonction de $1/T$, la précision requise est moindre pour la mesure des hautes températures que pour celle des basses températures.

* Mesures effectuées par N. Lumbroso

SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DU GRAPHITE

1) Etude critique de l'anisotropie à la température de 292° K

Le graphite cristallise dans le système hexagonal pour lequel les susceptibilités principales χ_1 et χ_2 du plan graphitique sont nécessairement égales et différentes de la susceptibilité χ_3 suivant l'axe sénaire.

Or les différents cristaux étudiés ont dans le plan graphitique une légère anisotropie $(\chi_1 - \chi_2)$, dont quelques valeurs sont par exemple les suivantes : 0,036 - 0,05 - 0,09 - 0

Les valeurs de $(\chi_1 - \chi_3)$, à 292° K varient également d'un cristal à un autre, soit par exemple : 20,61 - 20,6 - 20,65 - 20,4 - 20,74 - 20,25 (cette dernière valeur étant obtenue pour le cristal ayant la plus forte valeur de $(\chi_1 - \chi_2)$.

L'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ est probablement due à une contribution plus ou moins importante de la susceptibilité χ_3, car on observe (tableau II) que sa variation en fonction de la température suit une loi semblable à celle de l'anisotropie $\chi_3 - \chi_1$.

Cette contribution peut être expliquée de trois façons différentes et non exclusives.

Tableau II

T° K	$\frac{(\chi_1-\chi_2)\,T}{(\chi_1-\chi_2)_{292°\,K}}$	$\frac{(\chi_3-\chi_1)\,T}{(\chi_3-\chi_1)_{292°\,K}}$
292°	1	1
337°	1,06	1,065
363°	1,105	1,115
366°	1,120	1,119
392°	1,155	1,160

a) L'imprécision expérimentale sur l'orientation du cristal. Celle-ci peut être estimée à environ 0,5°. Or une inclinaison d'un angle $\alpha = 0{,}5°$ du plan graphitique sur l'horizontale produit une anisotropie apparente dans le plan :

$$\Delta\chi = (\chi_3 - \chi_1)\sin^2\alpha \approx (\chi_3 - \chi_1)\alpha^2 < 0{,}002$$

b) L'éventuelle déformation du cristal qui, compte tenu de sa faible épaisseur, tend à s'incurver légèrement, conduit à un résultat du même ordre de grandeur.

c) La désorientation partielle de quelques petits cristallites, vraisemblablement entrainée par la manipulation; si l'on pose pour simplifier que le cristal étudié est en réalité formé d'un monocristal et d'une fraction de cristallites parallèles entre eux et perpendiculaires au monocristal, on trouve que

$$\Delta\chi = (\chi_3 - \chi_1)\,\epsilon$$

Il suffirait d'une fraction ϵ de l'ordre de 0,5 % pour expliquer une anisotropie dans le plan de l'ordre de 0,1.

L'influence des causes d'erreur précédentes est corroborée par le fait qu'en général aux plus faibles valeurs de $(\chi_1 - \chi_2)$ correspondent les plus faibles valeurs de χ_1 et les

* Comme dans le cas des pyrocarbones voir III, et à partir de cette page, on donne les susceptibilités d'un gramme de substance au facteur - 10^{-6} près, en u.e.m. cgs.

plus fortes valeurs de $\chi_3 - \chi_1$

On trouve par exemple sur deux cristaux différents :

$(\chi_3 - \chi_1)$	$(\chi_1 - \chi_2)$	χ_1
20,65	0,036	0,327
20,25	0,11	0,50

On constate donc que les résultats dépendent du spécimen étudié. On peut, cependant, donner des résultats valables pour un monocristal parfait de graphite pur en analysant l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur une dizaine de monocristaux différents. La comparaison des valeurs de χ_1 obtenues par les 2 méthodes décrites précédemment, la limite vers laquelle elles tendent lorsque $(\chi_1 - \chi_2)$ tend vers zéro, conduisent à prendre à 292°K :

$$\chi_1 - \chi_2 = 0,3$$

$$(\chi_3 - \chi_1)_{292°K} = 20,7$$

d'où

$$\chi_{3\,(292°K)} = 21,0$$

2) Susceptibilité moyenne à la température de 292° K

Les valeurs précédentes conduisent à la susceptibilité moyenne

$$\overline{\chi} = \frac{\chi_3 + 2\,\chi_1}{3} = \frac{(\chi_3 - \chi_1)}{3} + \chi_1 = 7,2$$

Cette valeur est inférieure à celle généralement obtenue par mesure directe de la susceptibilité moyenne de graphites polycristallins (tableau III).

L'orientation préférentielle des substances anisotropes agglomérées ou tassées peut conduire à des susceptibilités moyennes mesurées inférieures ou supérieures à la valeur moyenne vraie (13). Cela ne suffit cependant pas à expliquer l'ensemble des résultats précédents car certains auteurs ont pris des précautions pour remédier à cette difficulté.

Tableau III

AUTEURS	Susceptibilité moyenne de divers échantillons de graphites polycristallins
EATHERLY et McCLELLAND (14)	6,8 à 7,1
AKAMATU et Collaborateurs (15)	6,12 6,22 6,34 6,69
UBBELOHDE et Collaborateurs (16)	6,04
ADAMSON et BLAYDEN (17)	5,53
PACAULT et Collaborateurs (18)	6,5
PINNICK (19)	7,4 7,8
PINNICK et KIIVE (20)	7,6

Le résultat d' Eatherly , par exemple, est la moyenne des mesures faites dans 3 directions perpendiculaires de l'espace sur des blocs compacts de graphite polycristallin. Akamatu a obtenu ses résultats en dispersant le graphite pulvérulent dans de la poudre d'alumine, etc...

La cause la plus vraisemblable de la dépréciation du diamagnétisme réside dans la définition des graphites polycristallins qui contiennent souvent du carbone inorganisé. D'autre part des études récentes (21) (22) ont montré que dans certaines conditions le broyage du graphite entraîne une modification de son diamagnétisme, soit que ce dernier soit exalté, soit qu'il soit abaissé ; il ne faut donc pas attacher trop d'importance à la divergence des résultats réunis ci-dessus.

3) Variation thermique de l'anisotropie magnétique .$(\chi_3 - \chi_1)$.

La variation thermique de $(\chi_1 - \chi_2)$, identique à celle de $(\chi_3 - \chi_1)$, résulte de la l'hypothèse de la désorientation que nous avons retenue, de telle sorte que l'on peut raisonnablement conclure à l'invariance thermique de χ_1. On rappelle que dans le cas des pyrocarbones on a pu démontrer expérimentalement cette invariance (voir III); $(\chi_3 - \chi_1)$ au contraire varie considérablement avec la température. Le tableau IV réunit en fonction de la température T et de son inverse 1/T les valeurs de l'anisotropie $(\chi_3 - \chi_1)$ de quatre cristaux et la valeur de $(\chi_3 - \chi_1)$ ramenée à la valeur précédemment choisie pour un cristal parfait

$$(\chi_3 - \chi_1)_{293° K} = 20,7$$

Dans le tableau V on a reporté de même les résultats de 4 séries de mesures d'anisotropie effectuées à température supérieure à 1000° K. Ces mesures ont été réalisées, du fait des températures élevées, dans des conditions beaucoup moins favorables que les précédentes et la détermination des températures et des anisotropies est donc moins précise.

T° K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$	T° K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$
— Cristal 1 — (6,81 mg)				— Cristal 2 — (4,60 mg)			
20,4	49,10	30,25	30,40	20,36	49,10	30,50	30,90
77,5	12,92	29,50	29,55	77,4	12,92	29,07	29,44
94	10,64	28,38	28,52	90,1	11,10	28,63	28,99
99,6	10,04	28,34	28,48	100,2	9,98	28,26	28,62
103,1	9,70	28,23	28,37	110,0	9,09	27,81	28,165
112,8	8,865	27,78	27,91	117,2	8,53	27,46	27,815
117,4	8,52	27,64	27,77	129,0	7,75	26,95	27,29
122,1	8,19	27,46	27,59	141,6	7,06	26,42	26,76
134,8	7,42	26,88	27,01	160,4	6,235	25,47	25,79
137,6	7,27	26,69	26,82	181,8	5,50	24,52	24,83
146,2	6,84	26,38	26,51	211,5	4,73	23,31	23,60
158,8	6,30	25,74	25,86	230,8	4,33	22,46	22,75
173,8	5,755	25,11	25,23	255,7	3,91	21,49	21,765
187	5,35	24,5	24,62				
204,3	4,895	23,86	23,975				
212,1	4,715	23,48	23,60	292,0	3,425	20,44	20,70
237,2	4,215	22,45	22,56				
257,1	3,89	21,70	21,80				
269,3	3,71	21,20	21,30				
292	3,425	20,60	20,70				

Tableau IV

T° K	$10^3/T$	$\chi_3-\chi_1$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$	T° K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$
— Cristal 3 — (4,60 mg)				— Cristal 4 — (1,65 mg)			
288,1	3,470	20,81	20,86	289,5	3,455	20,32	20,77
292	3,425	20,65	20,70	292	3,425	20,25	20,70
326,5	3,065	19,61	19,655	330,5	3,025	19,08	19,50
328,8	3,04	19,56	19,59	365,5	2,735	18,07	18,47
358,5	2,79	18,61	18,65	414,5	2,41	16,89	17,26
361,3	2,77	18,57	18,61	503	1,99	14,89	15,22
363	2,76	18,56	18,60	598	1,67	13,29	13,58
414	2,415	17,23	17,27	601	1,66	13,18	13,47
502	1,94	15,24	15,27	740	1,35	11,33	11,58
656,5	1,52	12,66	12,69	757	1,32	11,10	11,35
660	1,515	12,60	12,61	774,5	1,29	10,93	11,17
805	1,235	10,79	10,75	799	1,25	10,58	10,81
880	1,135	9,97	10,00	834	1,20	10,28	10,51
893	1,12	9,84	9,86	858	1,165	10,03	10,25
967	1,035	9,20	9,22	860	1,16	9,95	10,17
1000	1,00	8,62	8,64	905	1,105	9,51	9,71
				932	1,07	9,30	9,50

Tableau IV (suite)

T° K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$	T° K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$
292	3,424	20,7	292	3,424	20,7
1388	0,720	6,47	1503	0,665	5,9
1355	0,737	6,59	1774	0,564	4,74
1538	0,650	5,68	2040	0,490	3,10
1598	0,626	5,26			
1698	0,588	5,12			
1803	0,555	4,80			
1878	0,532	4,56			
292	3,424	20,7	292	3,424	20,7
1105	0,905	8,15	1288	0,776	7,09
1226	0,815	7,30	1412	0,708	6,44
1232	0,812	7,25	1527	0,655	5,85
1321	0,757	6,96	1603	0,623	5,45
1327	0,753	6,95	1709	0,585	5,07
1435	0,697	6,30	1718	0,582	5,03
1526	0,655	5,75	1757	0,568	4,7
1534	0,651	5,68			
1544	0,648	5,62			
1600	0,625	5,55			
1608	0,621	5,50			
1613	0,620	5,48			

Tableau V

Les courbes fig (1) représentent la variation $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ obtenue par Krishnan (b) et par nous (a).

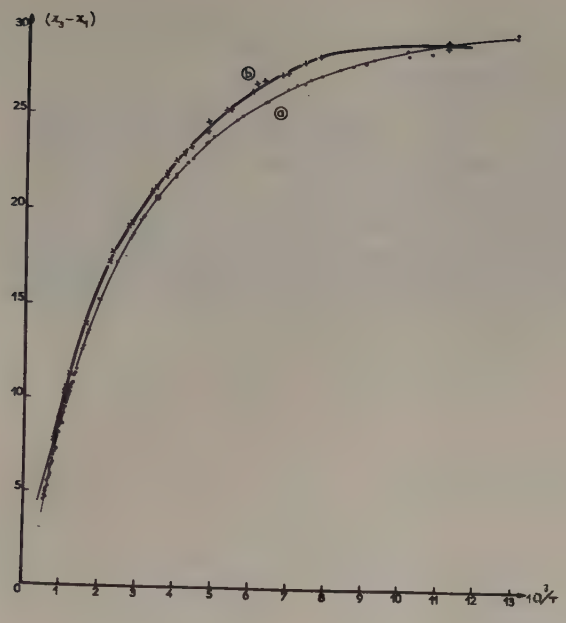


Fig. 1

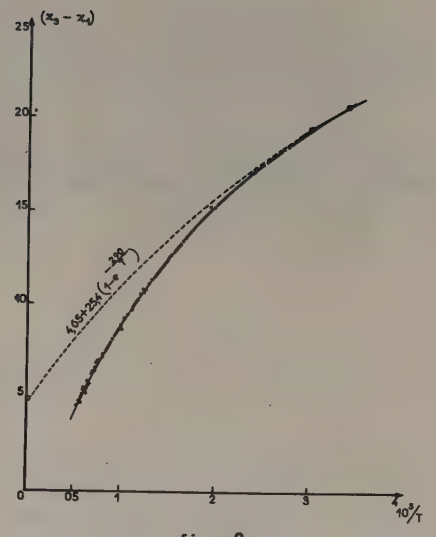


fig. 2

Le tableau VI permet une meilleure comparaison des résultats. Il a été construit en choisissant 21 valeurs de la température pour lesquelles on donne l'anisotropie $(\chi_3-\chi_1)$ déterminées à l'aide des courbes a et b ; les valeurs de Krishnan ont été calculées pour faciliter la comparaison à partir de la valeur référence $(\chi_3-\chi_1)_{292°\,K} = 20,7$. On constate un accord en général satisfaisant.

Tableau VI

T°K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$ Krishnan	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$ Mesuré	T°K	$10^3/T$	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$ Krishnan	$(\chi_3-\chi_1)_{20,7}$ Mesuré
2000	0,5		4,15	250	4	22,10	22,10
1666,6	0,6		5,25	200	5	24,19	24,15
1428,5	0,7		6,28	166,6	6	25,69	25,50
1250	0,8		7,25	142,8	7	26,37	26,65
1111	0,9		8,05	125	8	27,63	27,50
1000	1	9,30	8,80	111,1	9	27,97	28,10
666,6	1,5	12,89	12,55	100	10	28,12	28,60
500	2	15,80	15,45	90,9	11	28,21	29,00
400	2,5	17,88	17,60	83,3	12		29,25
333,3	3	19,53	19,40	76,9	13		29,45
				20,4	49,10		30,40

On a représenté fig.2 la partie de la courbe $(\chi_3-\chi_1) = f(1/T)$ concernant les hautes températures. A partir de 1000° K les points expérimentaux sont un peu dispersés mais suffisamment groupés pour qu'on puisse tracer sans ambiguité une courbe moyenne.

INTERPRETATION THEORIQUE DE LA VARIATION THERMIQUE DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE

Depuis les travaux de Ganguli et Krishnan (3e) de nombreuses tentatives ont été faites, avec un succès variable, pour en définir un modèle conduisant à une expression théorique satisfaisante de l'anisotropie magnétique du graphite.

D'après Marchand (23) la susceptibilité d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charges est donnée par des formules qui représentent correctement les variations thermiques entre 1000° K et 77° K des noirs de carbone et du graphite monocristallin étudié par Ganguli et Krishnan . Ce sont :

$$\overline{\chi} = \chi_1 + \frac{1}{3}(K' + K)$$

(1) soit encore $\chi_3 - \chi_1 = K' + K$

avec $K = K_o\,(1 - e^{-T_o/T})$

$\overline{\chi}$: susceptibilité moyenne

$\chi_3-\chi_1$: anisotropie magnétique dans un plan perpendiculaire aux plans graphitiques

χ_1 : susceptibilité dans le plan graphitique

K' : terme anisotrope indépendant de la température à rapprocher du diamagnétisme de London des électrons π rencontré dans les molécules polycycliques

K : susceptibilité anisotrope due au magnétisme de Landau des porteurs de charge à la température T.

K_o: susceptibilité à O° K.

T_o: température de dégénérescence du gaz de porteurs.

Dans le modèle proposé par Marchand, K_o et T_o dépendent du nombre de porteurs et de leur masse effective.

La valeur numérique de K' est déduite des deux valeurs limites concourantes suivantes : valeur limite de la susceptibilité moyenne des noirs de carbone lorsque le diamètre des cristallites devient trop faible pour que le magnétisme de Landau s'y manifeste ; ou aussi bien, valeur limite vers laquelle tend le diamagnétisme des carbures aromatiques polynucléaires condensés en fonction du nombre croissant de noyaux (23).

$$\overline{\chi} = \chi_1 + \frac{1}{3}K' = 0{,}85 \qquad (23)$$

D'où

(2) $$\chi_3 - \chi_1 = 1{,}65 + K_o\,(1 - e^{-T_o/T})$$

Cette formule a été appliquée par Marchand (23) aux résultats expérimentaux de Ganguli et Krishnan (3). Pour des valeurs de K_o et T_o telles que $K_o = 28{,}95$; $T_o = 350°$ K, la courbe de variation thermique de l'anisotropie $\chi_3 - \chi_1$ du graphite est convenablement représentée par l'expression *(2)*

Dans un premier stade de notre travail expérimental nous avons repris l'étude du diamagnétisme des monocristaux de graphite entre 77°, 5K et 1000° K. Nous avons examiné si les données expérimentales détaillées et précises qui ont été obtenues dans ce domaine de

température confirment la concordance entre l'expérience et la formule *(2)*.

1) Etude de la variation thermique entre 77° 5 K et 1000° K ($1 < 10^3 / T < 12,9$)

Ne voulant pas préjuger de la valeur exacte de K' qui n'est pas donné avec une grande précision, on a cherché trois paramètres K', K_o et T_o qui fournissent une représentation correcte de la courbe expérimentale $(\chi_3 - \chi_1)_{expé} = f(1/T)$ entre 1000° et 77° K et tels que K' soit voisin de 1,65. Après tâtonnements et retouches successives, un groupe I de valeurs de K', K_o et T_o a été déterminé, qui permet de représenter la courbe expérimentale de façon très satisfaisante. En effet, le pourcentage d'écart entre $(\chi_3 - \chi_1)_{calculé}$ et $(\chi_3 - \chi_1)_{expé}$ dépasse exceptionnellement 1% : tableau VII

I : K' = 1,3 ; K_o = 28,5 ; T_o = 333°

$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$ mesuré	$\chi_3 - \chi_1$ calculé	δ %	$10^3/T$	$\chi_3 - \chi_1$ mesuré	$\chi_3 - \chi_1$ calculé	δ %
0,5	4,15	5,64	26	3	19,40	19,21	- 0,99
0,6	4,25	6,42	22	4	22,10	22,18	+ 0,04
0,7	6,28	7,18	15	5	24,15	24,32	+ 0,49
0,8	7,25	7,93	10	6	25,50	25,86	+ 1,20
0,9	8,05	8,62	6	7	26,65	26,97	+ 1,20
				8	27,50	27,76	+ 0,94
1,0	8,80	9,31	- 3	9	28,10	28,34	+ 0,85
1,5	12,55	12,43	- 1,35	10	28,60	28,75	+ 0,52
2,0	15,45	15,37	- 0,52	11	29,00	29,04	+ 0,13
2,5	17,60	17,31	+ 1,67	12	29,25	29,25	0,00
				13	29,45	29,41	- 0,13
				49,3	30,40	29,80	- 2,0

Tableau VII

Les valeurs trouvées ne sont pas très éloignées de celles calculées à partir des résultats de Ganguli et Krishnan $K_o = 28,95$, $T_o = 350°$. Cependant la remarque suivante oblige à reprendre la détermination des paramètres ci-dessus :

Si les points expérimentaux permettent de tracer avec une bonne précision, et c'est le cas, une courbe convenablement représentée par

$$(\chi_3 - \chi_1)_{expé} = K' + K_o (1 - e^{-T_o/T}),$$

on doit trouver avec la même précision

$$1 - \frac{(\chi_3 - \chi_1)_{expé} - K'}{K_o} = e^{-T_o/T} \quad \text{soit encore } (3) \quad \text{Log} \left[1 - \frac{(\chi_3 - \chi_1)_{expé} - K'}{K_o} \right] = - \frac{T_o}{T}$$

Les points calculés à partir du premier membre de l'expression *(3)* reportés en fonction de 1/T doivent se placer sur une droite passant par l'origine.

Avec les paramètres K' = 1,3 et K_o = 28,5 on obtient une courbe (fig.3) dont la portion rectiligne prolongée jusqu'à l'axe des ordonnées ne passe manifestement pas par l'origine. Il s'est avéré impossible de trouver des paramètres tels que la condition *(3)* soit satisfaite tant qu'on a voulu affecter au paramètre K' une valeur voisine de 1,6.

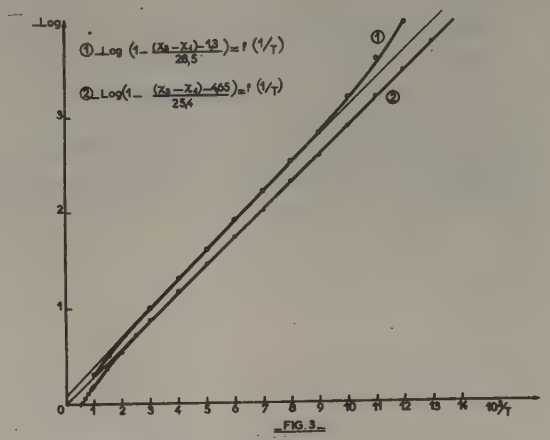


FIG. 3

On se souvient (III) que les variations thermiques $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ des pyrocarbones sont représentées correctement par l'expression

(4) $\chi_3 - \chi_1 = \chi_o + K_o\,(1 - e^{-\Theta / T})$

Cette expression a une forme identique à celle de *(1)* mais K' et χ_o d'une part, T_o et Θ d'autre part, n'ont pas la même signification : comme il est impossible d'utiliser pour un pyrocarbone un paramètre K' voisin de 1,65, χ_o varie en effet de 4 à 11 suivant le pyrocarbone considéré, on a dû remplacer K' et T_o, dont la signification bien précise n'est alors plus valable, par χ_o et Θ. χ_o désigne seulement la fraction de l'anisotropie indépendante de la température et Θ une température caractéristique du carbone considéré. L'expression *(4)* qui permet de choisir une valeur quelconque de χ_o convient-elle pour le graphite ? Un moyen rapide de s'en assurer est le suivant : on peut écrire *(4)* sous la forme

(5) $\mathrm{Log}\left(1 - \dfrac{(\chi_3 - \chi_1)_{expé}}{\chi_o + K_o}\right) = \dfrac{\Theta}{T} + \mathrm{Log}\left(1 + \dfrac{\chi_o}{K_o}\right)$ ou encore

(6) $-\mathrm{Log}\left(1 - \dfrac{(\chi_3 - \chi_1)_{expé}}{b}\right) = \dfrac{\Theta}{T} + a$

$b = \chi_o + K_o$

$a = \mathrm{Log}\,(1 + \chi_o / K_o)$

Si la courbe expérimentale a la forme *(4)*, χ_o K_o doivent être tels que les points $-\mathrm{Log}\left(1 - (\chi_3 - \chi_1)_{exp} / b\right)$ portés en fonction de 1/T se disposent sur une droite dont la pente est Θ et l'ordonnée à l'origine $\mathrm{Log}\,(1 + \chi_o / K_o)$. La recherche des paramètres se réduit à celle d'une valeur de b telle que la condition *(6)* soit remplie. L'ordre de grandeur de b est donné par la valeur de $(\chi_3 - \chi_1)$ à la température de l'azote liquide ; la somme $K_o + \chi_o$, valeur de $(\chi_3 - \chi_1)$ pour T = 0° K est certainement voisine de $(\chi_3 - \chi_1)_{77°5\,K}$ tout en lui restant supérieure. On obtient de cette façon K_o, χ_o et Θ sans ambiguité possible des valeurs trop faibles ou trop fortes de b incurvant nettement les courbes *(6)* (fig.4)

Le groupe II des paramètres a été déterminé par ce procédé

II : $\chi_o = 4{,}65$; $K_o = 25{,}4$; $\Theta = 290°$

La droite $-\mathrm{Log}\left(1 - \dfrac{(\chi_3 - \chi_1)_{expé} - 4{,}65}{25{,}4}\right) = f(1/T)$ est définie avec une excellen- précision et passe par l'origine des axes coordonnées (fig. 3)

Dans le tableau VIII sont reportés les écarts entre la courbe expérimentale et la courbe déduite des paramètres II.

$\frac{10^3}{T}$	$\chi_3 - \chi_1$ mesuré	$\chi_3 - \chi_1$ calculé	δ %	$\frac{10^3}{T}$	$\chi_3 - \chi_1$ mesuré	$\chi_3 - \chi_1$ calculé	δ %
0,5	4,15	8,08	- 90	3	19,40	19,41	- 0,051
0,6	5,25	8,70	- 66	4	22,10	22,09	+0,045
0,7	6,28	9,32	- 50	5	24,15	24,09	+0,25
0,8	7,25	9,91	- 37	6	25,50	25,59	- 0,35
				7	26,65	26,71	- 0,225
0,9	8,05	10,48	- 28	8	27,50	27,55	- 0,18
				9	28,10	28,18	- 0,28
1	8,80	11,04	- 22	10	28,60	28,65	- 0,17
1,5	12,55	13,608	- 7,9	11	29,00	29,00	0,00
2	15,45	15,83	- 2,5	12	29,25	29,27	- 0,068
				13	29,45	29,46	- 0,034
2,5	17,60	17,75	- 0,85	49,3	30,40	30,05	+1,15

Tableau VIII

Pour illustrer plus clairement la différence entre les groupes de paramètres I et II on a représenté les écarts δ % en fonction de 1/T (fig 5). Apparaît ainsi un décalage systématique supérieur aux erreurs expérimentales entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir du groupe I des paramètres, ce décalage reste en deça de la marge d'erreur pour la courbe II.

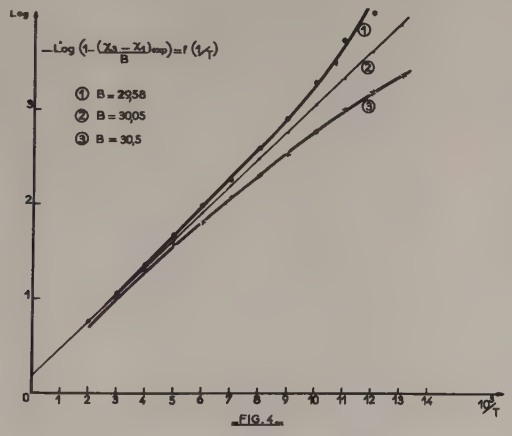


FIG. 4

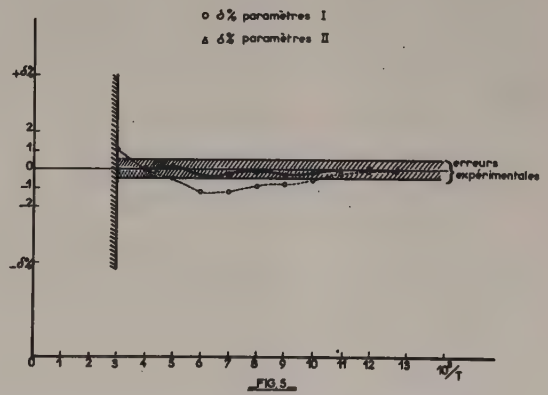


FIG. 5

Il est manifeste qu'entre 298° et 77° K les valeurs correctes des paramètres sont celles du groupe II.

Par contre à partir de 400° K ($10^3/T = 2,5$) il n'y a plus concordance entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Cette divergence se manifeste également sur la courbe 2 de la figure 3. A partir de la température indiquée les points calculés au moyen de la formule

$$- \text{Log} \left(1 - \frac{(\chi_3 - \chi_1) - 4,65}{25,4}\right)$$

ne sont plus situés sur la droite $\frac{\Theta}{T}$.

On note que si à 1000° l'écart δ% précédemment défini est égal à 22 % pour le groupe II des paramètres, il n'est que de 3 % pour le groupe I des paramètres.

En définitive, le groupe II permet la représentation parfaite d'une portion de la courbe expérimentale $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$, toutes les valeurs obtenues à température supérieure à 400° K étant laissées à l'écart ; le groupe I par contre permet la représentation de la courbe expérimentale dans toute l'étendue du domaine de température 77°5 - 1000° K, mais de façon approximative seulement. Pour décider de la validité de ce dernier groupe de paramètres il faut faire appel à l'étude de la variation thermique de l'anisotropie du graphite à température supérieure à 1000° K*.

2) Etude de la variation thermique entre 77° 5 K et 2000° K $(0,5 < \frac{10^3}{T} < 12,9)$

A 2000° K on constate que l'écart est de 26 °/o entre les valeurs de l'anisotropie mesurée et calculée à partir des paramètres I. La représentation $(\chi_3 - \chi_1) = 1,3 + 28,5(1-e^{-330/T})$ ne convient donc pas pour les températures très élevées.

Lorsqu'on applique dans l'intervalle 298 - 2000° K la méthode qui a servi à déterminer les paramètres χ_o, K_o, Θ dans l'intervalle 77° - 298° K, on trouve les valeurs suivantes :

$$\chi_o = -2,05 \qquad K_o = 27,62 \qquad \Theta = 500°$$

(ces valeurs sont données pour ce qu'elles sont, sans prétendre pour l'instant les justifier).

L'écart entre la courbe calculée et la courbe expérimentale est inférieur à 2 % de 2000° à 1000°, inférieur à 0,5 % de 1000° à 330° K.

Ainsi pour représenter avec précision la courbe expérimentale $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ dans tout le domaine de température exploré, à l'aide d'une expression de la forme $\chi_3 - \chi_1 = \chi_o + K_o(1 - e^{-\Theta/T})$, il faut deux séries distinctes de valeurs pour les paramètres χ_o, K_o, Θ. Chacune des séries est valable dans un domaine de température parfaitement défini. Il y a donc une discontinuité de la représentation pour T = 330° K. Cependant, il est possible de limiter arbitrairement des domaines de transition entre hautes et basses températures, où l'on peut calculer des groupes de paramètres qui permettent la représentation précise de portions de la courbe expérimentale ; le passage est possible, sans discontinuité cette fois, des paramètres convenant aux hautes températures à ceux qui sont valables pour les basses températures. Les résultats de ces diverses déterminations sont groupés dans le tableau suivant

Précision			Θ	K_o	χ_o
2%	$0,5<10^3/T<3$	$330<T<2000$	500	27,62	- 2,05
0,5%	$3<10^3/T<12,8$	$77,5<T<330$	290	25,4	+ 4,65
2%	$0,5<10^3/T<1$	$1000<T<2000$	500	27,0	- 1,82
	$0,5<10^3/T<3$	$330<T<2000$	500	27,62	- 2,05
1%	$1<10^3/T<5$	$200<T<1000$	400	28,65	- 0,6
	$2<10^3/T<5$ (<9)	$200<T<500$	330	26,94	+2,44
0,5%	$3<10^3/T<12,9$	$77,5<T<330$	290°	25,4	+ 4,65

Tableau IX

* Les deux stades de l'étude du graphite, entre 77° 5 et 1000° K puis entre 1000° K et 2000° K n'ont pas été séparés dans des tableaux et des figures différents de façon à ne pas pas multiplier ces

3) Discussion

Si l'on admet qu'un groupe de paramètres χ_o, κ_o et Θ caractérise le diamagnétisme, donc la structure électronique d'un carbone donné, le tableau IX suggère que la structure du graphite dépend de l'intervalle de température considéré. On pourrait en effet obtenir la courbe expérimentale $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ relative au graphite en juxtaposant les anisotropies, déterminées pour la température considérée, d'une série de carbones pour lesquels Θ serait compris entre 290° et 500°, χ_o entre 4,65 et - 2,05, K_o entre 25,4 et 27,6. Un tel résultat n'est pas inattendu et, de façon purement qualitative, on peut en donner une explication plausible

Il n'est pas possible de renouveler pour le graphite les considérations émises dans le cas du pyrocarbone pour expliquer l'écart à haute température entre les courbes $(\chi_3 - \chi_1) = f(1/T)$ expérimentale et calculée ; en effet, le modèle donné par Slonczewski et Weiss (24) pour le graphite est très complexe et les approximations proposées par Marchand (25) pour les pyrocarbones ne sont plus valables pour le graphite. Cependant les termes d'interaction entre atomes de carbone d'un même plan graphitique et de plans graphitiques voisins interviennent vraisemblablement dans les termes χ_o et K_o. A l'occasion de l'étude sur les pyrocarbones on a vu que la distance d_{002} entre plans graphitiques est une des variables qui affectent la grandeur des paramètres d'interaction entre ces plans. Les diverses études (26) (27) (28) de la variation thermique de la distance d_{002} de carbones partiellement graphités et du graphite révèlent une croissance quasi linéaire de d_{002} avec la température : par exemple

$$d_{002} = 3{,}3525 + 90{,}54.\ 10^{-6}\ t + 6{,}33.\ 10^{-9}\ t^2 \quad (t^\circ c)$$

pour un graphite naturel de Ceylan (26).

Pour le graphite monocristallin, lesvaleurs approximatives de d_{002} en fonction de T sont les suivantes :

Tableau X

$T\ ^oK$	d_{002} ^{o}A	$T\ ^oK$	d_{002} ^{o}A
77°5	3,338		
300	3,356	1200	3,447
330	3,359	1400	3,467
400	3,366	1600	3,487
500	3,376	1800	3,507
600	3,386	2000	3,527
800	3,406	2200	3,548
1000	3,427		

Si les termes d'interaction, donc les paramètres χ_o et K_o sont fonction de d_{002}, ils le sont nécessairement de T ; à la variation thermique qui découle des propriétés particulières du gaz de porteurs de charges dans chaque plan graphitique, se superpose une variation de la susceptibilité du graphite due au fait que celui-ci ne conserve pas une structure constante dans tout l'intervalle de température considéré, En toute rigueur, on devrait déterminer les paramètres χ_o, κ_o et Θ pour chaque valeur de la température; ce qui serait impossible pour une seule température est faisable dans un domaine restreint de température (voir tableau IX).

On peut remarquer que Θ croît avec d_{002}, que χ_o * diminue lorsque d_{002} augmente, K_o variant peu, et rapprocher la variation du paramètre χ_o du graphite en fonction de d_{002}, de celle du paramètre χ_o des pyrocarbones, qui a lieu dans le même sens ; mais on ne peut s'attarder à de telles comparaisons, l'organisation des pyrocarbones déposés à 2100° C et retraités thermiquement à une température inférieure à 2800° C n'étant que bipériodique, à la différence de celle du graphite monocristallin, qui est tripériodique.

Il n'existe pas actuellement de modèle simple permettant de rendre compte de façon satisfaisante de la susceptibilité diamagnétique du graphite et de sa variation thermique remarquable. La discussion est donc limitée pour l'instant aux quelques considérations qualitatives énoncées ci-dessus.

* Le paramagnétisme des électrons libres ne peut pas être rendu responsable de la diminution de $(\chi_o + K_o)$ à haute température car le calcul montre que sa valeur n'est que de l'ordre de 10^{-8}, 10^{-7} à des températures supérieures à 3000° K.

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE IV

. 1 K. HONDA et T. SONE - *Sci. Rep. Tohoku* Imp. Univ., 1913, p. 25

. 2 A. GOETZ, A.B. FOCKE et A. FAESSLER.
Phys. Rev., 1932, *39*, 169, 553 ; 1932, *40*, 1053,

. 3 *a)* K.S.KRISHNAN et N. GANGULI *Z für Kristal.*, 1939 A 100, 530

b) K.S.KRISHNAN, *Nature*, 1934, 188, 174.

c) K.S.KRISHNAN et N. GANGULI - *Curr.Sci.* , 1935, 3, 472

d) N. GANGULI - *Phil. Mag.* 1936, 21, 355.

e) N. GANGULI et K.S. KRISHNAN - *Proc, Roy. Soc.*, 1941, A 177, 168.

. 4 A. PACAULT, A. VANCKERCKOVEN, J. HOARAU et J.JOUSSOT - DUBIEN
J. Chim. Phys. 1952, 49, 9.

. 5 J. HOARAU *Ann. Chim.*, 1956 (13) 1, 544.

. 6 N. LUMBROSO, *Ann. Chim.* (Paris) (13), 687, 1956.

. 7 R. POINTEAU et E. POQUET *C.R.*1959, 249, 546.

. 8 N. LUMBROSO et A. MARCHAND - *C.R.* 1959, 248, 3433.

. 9 K.S. KRISHNAN et S. BANERJEE, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A 234 1934-35 p. 265.

. 10 E. POQUET, N. LUMBROSO, A.PACAULT et J. HOARAU. *C.R.* 1960, 250, 706.

. 11 I.I. RABI *Phys. Rev.* 1927, 29, 174.

. 12 A. PACAULT, *Ann. Chim.* 1946, (12) 1, 527.

. 13 J. JOUSSOT - DUBIEN *Thèse* Bordeaux 1957.

. 14 W.P. EATHERLY et D.J. Mc CLELLAND, *Phys. Rev.* 1953, 89, 661.

. 15 H. AKAMATU, H. INOKUCHI, H. TAKAHASHI et Y. MATSUNAGA.,
Bull, Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 574.

. 16 F.R. Mc DONNELL, R.C. PINK et A.R. UBBELHODE. *J. Chem. Soc.* 1951, 191

. 17 A.F. ADAMSON et H.E. BLAYDEN *3ème Conférence sur le Carbone.* Buffalo 1957, p. 150.

. 18 A. PACAULT, A. MARCHAND, P. BOTHOREL, J. ZANCHETTA, F. BOY et J. CHERVILLE,
J. Chim. Phys. 57 - 892 - 1960.

. 19 H. T. PINNICK, *Phys. Rev.* 1954, 94, 319.

. 20 H. T. PINNICK et P. KIVE *Phys. Rev*, 1956, 102, 58.

. 21 A. PACAULT, A. MARCHAND, F. BOY et E. POQUET ; *C.R.* 254, 1275, 1962.

. 22 A. MARCHAND, A. PACAULT et A. FORCHIONI *C.R. 255*, 1257 - 1962.

. 23 A. MARCHAND, *Ann. Chim.*, 1957 (13) 2, 469.

. 24 J.C. SLONCZEWSKI et P.R. WEISS, *Phys. Rev.* 109, 272-279 1957.

. 25 A. MARCHAND *Proc. Conf. Carbon 6 th.* Pittsburgh 1963, publié dans « Carbon » Pergamon Pres.

. 26 J.B. NELSON et D.P. RILEY, *Proc. Phys. Soc.* 57 - 477 - 1945.

. 27 E.G. STEWARD et B.P. COOK, *Nature* 185 - 78 - 1960.

. 28 KWAN TEH YANG, *Prof. Conf. Carbon 5 th.* Pennstate 1962, 492.

* * *

CINQUIEME PARTIE

•

Etude critique de la détermination des susceptibilités magnétiques moléculaires dans le cas du système monoclinique.

ETUDE CRITIQUE DE LA DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES MOLECULAIRES DANS LE CAS DU SYSTEME MONOCLINIQUE

CALCULS THEORIQUES

La mesure des susceptibilités cristallines apporte sur les susceptibilités moléculaires un nombre d'informations qui décroît quand augmente le degré de symétrie du cristal. Dans le système triclinique qui a le plus faible degré de symétrie, cette mesure donne directement la valeur et l'orientation des susceptibilités moléculaires K_1, K_2, K_3. Dans le système cubique par contre, on ne détermine que la susceptibilité moyenne

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_3) = \chi_1 = \chi_2 = \chi_3$$

on ne peut donc obtenir aucun renseignement sur la valeur ou l'orientation de K_1, K_2, K_3.

La plupart des hydrocarbures aromatiques cristallisent dans le système monoclinique. Pour ce système dont les éléments de symétrie sont un centre et un axe binaire, il est possible de déduire K_1, K_2, K_3 des susceptibilités cristallines et de l'orientation des molécules; on peut en outre faire apparaître des séries d'équations permettant d'une part de vérifier la comptabilité des données magnétiques et cristallographiques, d'autre part de calculer l'orientation des molécules dans le cristal sous certaines conditions qui vont être précisées.

Avant de développer les calculs propres au système monoclinique il faut indiquer quelles sont les grandeurs magnétiques cristallines accessibles par l'expérience et de quelle manière elles sont utilisées pour la détermination de χ_1, χ_2, et χ_3.

CALCUL DES SUSCEPTIBILITES CRISTALLINES χ_1, χ_2, χ_3.

1) - Référentiel cristallographique -

Dans le système monoclinique, le référentiel cristallographique est Oabc ; l'axe Ob est l'axe de symétrie, le point O le centre de symétrie, le plan Oac le plan de symétrie. Les calculs nécessitant un référentiel trirectangulaire et l'angle aOc = β étant différent de $\pi/2$ on choisit pour référentiel cristallin le trièdre O a b c ' ; l'axe O c' est contenu dans le plan O a c et perpendiculaire à l'axe O a.

2) - Référentiel magnétique principal du cristal -

Les notations χ_1, χ_2, χ_3 désignent à la fois les susceptibilités principales du cristal et ses axes magnétiques principaux. Les référentiels O a b c et O χ_1 χ_2 χ_3 sont liés par les opérations de symétrie propres au système monoclinique : l'axe binaire O b est un axe magnétique principal, les axes O a et O c ' ont une position quelconque dans le plan χ_1 O χ_3. L'angle ($O\chi_1$, Oa) est dénommé ϕ

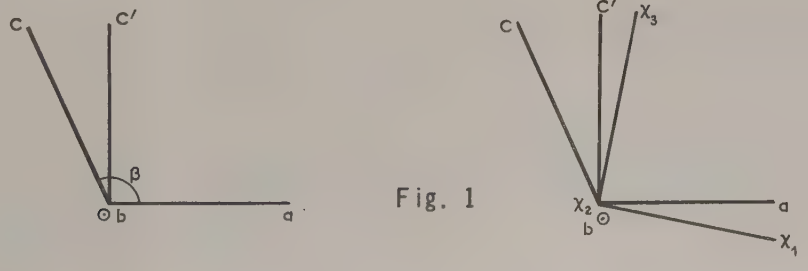


Fig. 1

Les deux référentiels sont liés par le système de cosinus directeurs suivant :

	χ_1	χ_2	χ_3
a	$\cos\phi$	0	$-\sin\phi$
b	0	1	0
c'	$\sin\phi$	0	$\cos\phi$

Le tenseur des susceptibilités dans le référentiel $O\,\chi_1\,\chi_2\,\chi_3$ ne comporte que les termes diagonaux χ_1, χ_2, χ_3 ; dans le référentiel Oabc' qui n'est pas un référentiel magnétique principal, il s'écrit par contre :

$$\begin{vmatrix} \chi_{aa} & 0 & \chi_{ac'} \\ 0 & \chi_{bb} & 0 \\ \chi_{ac'} & 0 & \chi_{c'c'} \end{vmatrix}$$

Les susceptibilités χ_1, χ_2, χ_3, et $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{c'c'}, \chi_{ac'}$ sont données par les formules suivantes dérivées de l'expression $\chi_{lm} = \sum_{lm} \chi_{ik} \propto_{li} \propto_{km}$ (cf partie I)

$$(1)\quad \begin{cases} \chi_1 = \chi_{aa}\cos^2\phi + \chi_{c'c'}\sin^2\phi + \chi_{ac'}\sin 2\phi \\ \chi_2 = \chi_{bb} \\ \chi_3 = \chi_{aa}\sin^2\phi + \chi_{c'c'}\cos^2\phi - \chi_{ac'}\sin 2\phi \\ \chi_{13} = \chi_{aa}\sin\phi\cos\phi + \chi_{c'c'}\sin\phi\cos\phi - \chi_{ac'}(\cos^2\phi - \sin^2\phi) \\ \chi_{23} = 0 \\ \chi_{12} = 0 \end{cases}$$

Le référentiel $O\chi_1\,\chi_2\,\chi_3$ est principal, le terme non diagonal χ_{13} est nécessairement nul, d'où :

$$(2)\quad tg\,2\phi = \frac{2\chi_{ac'}}{\chi_{aa} - \chi_{c'c'}}$$

On en déduit :

$$(3)\quad \begin{cases} \chi_1 - \chi_3 = \dfrac{\chi_{aa} - \chi_{c'c'}}{\cos 2\phi} \\ \chi_1 - \chi_2 = (\chi_1 - \chi_3)\sin^2\phi + (\chi_{aa} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3)\cos^2\phi + (\chi_{c'c'} - \chi_2) \\ \chi_2 - \chi_3 = (\chi_1 - \chi_3)\cos^2\phi - (\chi_{aa} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3)\sin^2\phi - (\chi_{c'c'} - \chi_2) \\ \chi_{ac'} = (\chi_1 - \chi_3)\dfrac{\sin 2\phi}{2} \end{cases}$$

3) - Données expérimentales -

Très souvent dans les cristaux du système monoclinique , le développement du plan (001) ou (Oab) est favorisé et les axes a et b sont facilement repérables. Lors des mesures d'anisotropie on effectue donc successivement les suspensions suivantes :

une suspension parallèlement à l'axe b qui permet la mesure de l'anisotropie

$(\chi_1 - \chi_3)$ *et de l'angle* ϕ

une suspension parallèlement à l'axe a qui permet la mesure de l'anisotropie

$(\chi_{c'c'} - \chi_2)$

une suspension parallèlement à l'axe c' qui permet la mesure de l'anisotropie

$(\chi_{aa} - \chi_2)$

Ces quatre mesures ne sont pas toutes nécessaires au calcul de $(\chi_1 - \chi_3)$, $(\chi_1 - \chi_2)$ et $(\chi_2 - \chi_3)$, cependant on les effectue dans la mesure du possible, à titre de vérification.

Le calcul des susceptibilités χ_1, χ_2, χ_3, nécessite une donnée supplémentaire : soit $\overline{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$, soit la plus petite susceptibilité en valeur absolue, χ_1 par exemple. Là encore on utilise un excès de données expérimentales pour vérifier la cohérence des résultats.

En bref, la mesure de $(\chi_1 - \chi_3)$, ϕ , $(\chi_{aa} - \chi_2)$ ou $(\chi_{c'c'} - \chi_2)$, $\overline{\chi}$ ou χ_1, permet la détermination de χ_1, χ_2, et χ_3.

CALCUL DES SUSCEPTIBILITES MOLECULAIRES K_1, K_2, K_3

L'étude structurale aux rayons X donne la configuration des molécules, leur position et leur orientation dans la maille cristalline. A l'exception du système triclinique où l'orientation des axes moléculaires principaux est donnée directement par l'expérience, ce sont des considérations de symétrie qui dirigent le choix de ces axes ; en l'absence d'éléments de symétrie dans la molécule, ce choix ne peut être qu'arbitraire. Supposons connue l'orientation des axes K_1, K_2, K_3 dans la molécule, les données radiocristallographiques permettent de déterminer le système des cosinus directeurs liant la molécule au référentiel cristallin et par là même au référentiel magnétique.

	K_1	K_2	K_3
a	α_1	β_1	γ_1
b	α_2	β_2	γ_2
c'	α_3	β_3	γ_3

Les notations K_1, K_2, K_3 désignent à la fois les susceptibilités principales de la molécule et ses axes magnétiques principaux.

La maille cristalline dans le système monoclinique contient deux groupes de molécules centrosymétriques de coordonnées : $\pm$ (xyz ; x$\bar{y}$z). Les susceptibilités cristallines résultent de la composition des susceptibilités moléculaires de toutes les molécules de la maille ; cependant on démontre aisément que l'expression des susceptibilités cristallines en fonction des susceptibilités moléculaires ne dépend pas du signe des cosinus directeurs et se réduit à la contribution d'une seule molécule de la maille *

$$(4)\quad \begin{aligned} \chi_{aa} &= K_1 \alpha_1^2 + K_2 \beta_1^2 + K_3 \gamma_1^2 \\ \chi_{bb} &= K_1 \alpha_2^2 + K_2 \beta_2^2 + K_3 \gamma_2^2 \\ \chi_{c'c'} &= K_1 \alpha_3^2 + K_2 \beta_3^2 + K_3 \gamma_3^2 \\ \chi_{ac'} &= K_1 \alpha_1 \alpha_3 + K_2 \beta_1 \beta_3 + K_3 \gamma_1 \gamma_3 \end{aligned}$$

L'expérience donne l'ensemble des valeurs suivantes :

$$(\chi_1 - \chi_3),\ (\chi_{aa} - \chi_2),\ (\chi_{c'c'} - \chi_2),\ \overline{\chi} \text{ et } \phi$$

En conséquence, on va développer les calculs qui permettent d'utiliser ces résultats à la détermination des anisotropies et des susceptibilités moléculaires.
Soit t = tg ϕ , les équations *(2)* et *(4)* permettent d'écrire :

$$\chi_{ac'} = (\chi_1 - \chi_3) / \left(t + \frac{1}{t}\right) = (K_1 - K_3)\,\alpha_1 \alpha_3 + (K_2 - K_3)\,\beta_1 \beta_3$$

$$\chi_{aa} - \chi_2 = (K_1 - K_3)(\alpha_1^2 - \alpha_2^2) + (K_2 - K_3)(\beta_1^2 - \beta_2^2) \qquad (5)$$

$$\chi_{c'c'} - \chi_2 = (K_1 - K_3)(\alpha_3^2 - \alpha_2^2) + (K_2 - K_3)(\beta_3^2 - \beta_2^2)$$

* Un tel calcul suppose que les molécules conservent leurs propriétés intrinsèques dans l'édifice cristallin. Il faut pour cela que l'influence des forces qui assurent la cohésion cristalline ainsi que l'interaction des moments induits par le champ magnétique soient négligeables. Il existe certaines substances cristallines pour lesquelles ces conditions ne sont pas réalisées, elles ont fait l'objet d'études récentes (21).

Pour que ce système de 3 équations à 2 inconnues, $(K_1 - K_3)$ et $(K_2 - K_3)$ soit compatible, il faut que le déterminant ci-dessous soit nul :

$$(6) \quad \Delta = \begin{vmatrix} \alpha_1 \alpha_3 & \beta_1 \beta_3 & (\chi_1 - \chi_3) \dfrac{1}{t + \frac{1}{t}} \\ \alpha_1^2 - \alpha_2^2 & \beta_1^2 - \beta_2^2 & \chi_{aa} - \chi_2 \\ \alpha_3^2 - \alpha_2^2 & \beta_3^2 - \beta_2^2 & \chi_{c'c'} - \chi_2 \end{vmatrix} = 0$$

1 - Equation de compatibilité

On peut conduire le développement du déterminant $\Delta = 0$ de façon à faire apparaître une relation d'égalité entre deux rapports : le premier ne comprenant que des anisotropies cristallines, le second n'étant fonction que de l'angle ϕ et des cosinus directeurs α_i et β_i:

$$(7) \quad \text{(a)} \quad \frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = \frac{1}{1 + t^2} \cdot \frac{R(1 - t^2) + Qt}{D} = \rho_1$$

ou bien

$$\text{(b)} \quad \frac{\chi_{c'c'} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = \frac{1}{1 + t^2} \cdot \frac{-P(1 - t^2) + Qt}{D} = \rho_2$$

$$P = (\alpha_2^2 - \alpha_3^2)\ \beta_1 \beta_3 - (\beta_2^2 - \beta_3^2)\ \alpha_1 \alpha_3$$

$$Q = (\beta_1^2 - \beta_2^2)\ (\alpha_1^2 - \alpha_3^2) - (\beta_1^2 - \beta_3^2)\ (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)$$

$$R = (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)\ \beta_1 \beta_3 - (\beta_1^2 - \beta_2^2)\ \alpha_1 \alpha_3$$

$$D = (\alpha_1^2 - \alpha_3^2)\ \beta_1 \beta_3 - (\beta_1^2 - \beta_3^2)\ \alpha_1 \alpha_3$$

Les équations 7 (a) et 7 (b) peuvent encore s'écrire

$$(8) \quad \text{(a)} \quad \rho_1 = \frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = A \cos 2\phi + B \sin 2\phi \qquad A = \frac{R}{D}$$

$$\text{(b)} \quad \rho_2 = \frac{\chi_{c'c'} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = C \cos 2\phi + B \sin 2\phi \qquad B = \frac{Q}{2D}$$

$$C = \frac{-P}{D}$$

Les équations 7a et 7b ou 8a et 8b permettent de vérifier si les données magnétiques et structurales sont compatibles. Elles doivent être vérifiées avec une certaine précision si l'on veut que le calcul des susceptibilités moléculaires K_1, K_2, K_3 ait un sens.

2 - Calcul de l'orientation du référentiel moléculaire principal connaissant la direction d'un axe de ce référentiel

Il peut arriver que le choix d'un des axes principaux de susceptibilité moléculaire s'impose mais que l'orientation des deux autres axes soit mal définie ; le système d'équations ci-dessous permet de fixer la position de ces axes. En effet, il est nécessaire de connaître trois composantes indépendantes d'un système de cosinus directeurs pour le déterminer en entier.

Dans le système monoclinique, le nombre d'équations permet de connaître les susceptibilités et un cosinus directeur. Il reste alors à fixer deux cosinus directeurs indépendants c'est-à-dire à choisir arbitrairement la direction d'un axe

A la condition *(6)* on ajoute les relations propres aux cosinus directeurs

$$\begin{cases} \Delta = 0 \\ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \\ \alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3 = 0 \end{cases}$$

On peut alors, connaissant $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, c'est-à-dire une direction du référentiel moléculaire, calculer $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.

Le développement du déterminant auquel on ajoute la relation $\alpha_2 = \dfrac{-\alpha_1 \beta_1 - \alpha_3 \beta_3}{\beta_2}$

fournit une équation du second degré en $\dfrac{\alpha_1}{\alpha_3} = \Omega$

$$(9)\quad \Omega^2 (a_1 \beta_2^2 + a_2 \beta_1^2) + \Omega (a_4 \beta_2^2 + 2 a_2 \beta_1 \beta_3) + a_3 \beta_2^2 + a_2 \beta_3^2 = 0$$

On a posé

$$c_1 = \frac{\chi_1 - \chi_3}{t + \frac{1}{t}} \quad ; \quad c_2 = \chi_{aa} - \chi_2 \quad ; \quad c_3 = \chi_{c'c'} - \chi_2$$

$$(10)\quad \begin{aligned} a_1 &= c_1 (\beta_3^2 - \beta_2^2) - c_3 \beta_1 \beta_3 = -(a_2 + a_3) \\ a_2 &= (c_3 - c_2) \beta_1 \beta_3 - c_1 (\beta_3^2 - \beta_1^2) \\ a_3 &= c_2 \beta_1 \beta_3 - c_1 (\beta_1^2 - \beta_2^2) \\ a_4 &= c_3 (\beta_1^2 - \beta_2^2) - c_2 (\beta_3^2 - \beta_2^2) \end{aligned}$$

La résolution de l'équation *(9)* donne deux valeurs de Ω qui correspondent à deux directions orthogonales des cosinus directeurs α_i.

On a :

$$\alpha_1 = \alpha_3 \, \Omega$$

$$(11) \qquad \alpha_2 = -\alpha_3 \cdot \frac{\beta_3 + \beta_1 \, \Omega}{\beta_2}$$

$$\alpha_3^2 = \frac{\beta_2^2}{(\beta_1^2 + \beta_2^2)\,\Omega^2 + 2\,\beta_1 \beta_3 \,\Omega + \beta_2^2 + \beta_3^2}$$

Le calcul est analogue si les cosinus directeurs initialement choisis sont γ_i ou α_i .

3) - Calcul des anisotropies moléculaires

Si la condition $\Delta = 0$ est remplie, il est possible de calculer les anisotropies moléculaires à l'aide de l'une ou de l'autre des formules ci-dessous :

$$(12) \quad \begin{cases} K_1 - K_3 = \dfrac{C_2 (\beta_3^2 - \beta_2^2) - C_3 (\beta_1^2 - \beta_2^2)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)(\beta_3^2 - \beta_2^2) - (\alpha_3^2 - \alpha_2^2)(\beta_1^2 - \beta_2^2)} \\ K_2 - K_3 = \dfrac{-C_2 (\alpha_3^2 - \alpha_2^2) + C_3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)(\beta_3^2 - \beta_2^2) - (\alpha_3^2 - \alpha_2^2)(\beta_1^2 - \beta_2^2)} \end{cases}$$

$$(13) \quad \begin{cases} K_1 - K_3 = \dfrac{-\beta_1 \beta_3 C_2 + C_1 (\beta_1^2 - \beta_2^2)}{\alpha_1 \alpha_3 (\beta_1^2 - \beta_2^2) - \beta_1 \beta_3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)} \\ K_2 - K_3 = \dfrac{\alpha_1 \alpha_3 C_2 - C_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{\alpha_1 \alpha_3 (\beta_1^2 - \beta_2^2) - \beta_1 \beta_3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)} \end{cases}$$

On note que l'angle ϕ n'intervient pas dans les relations *(12)* ; cependant, il est courant que la détermination de $(\chi_c - \chi_2)$ à partir des valeurs de $(\chi_1 - \chi_3)$, $(\chi_{aa} - \chi_2)$ et ϕ (cf équation *(3)*) soit préférée à la détermination expérimentale directe, celle-ci étant souvent trop imprécise. Par contre, l'angle ϕ intervient nécessairement dans les équations *(13)* . Il peut être utile de connaître l'expression de tg ϕ en fonction de $K_1 - K_3$ et $K_2 - K_3$:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{(\chi_1 - \chi_2) + (K_1 - K_3)(\alpha_2^2 - \alpha_1^2) + (K_2 - K_3)(\beta_2^2 - \beta_1^2)}{(K_1 - K_3)\,\alpha_1 \alpha_3 + (K_2 - K_3)\,\beta_1 \beta_3}$$

4 - Conditions d'isotropie moléculaire partielle

Supposons que la molécule possède 2 susceptibilités principales égales, soit par exemple $K_1 = K_2$. Une telle relation entraîne les égalités suivantes :

$$(14)\quad \operatorname{tg} 2\phi = \frac{2\gamma_1\gamma_3}{\gamma_1^2 - \gamma_3^2} \quad \text{soit encore} \quad \operatorname{tg}\phi = \frac{\gamma_3}{\gamma_1} \quad \text{ou} \quad \operatorname{tg}\phi = -\frac{\gamma_1}{\gamma_3}$$

Dans le cas où $\operatorname{tg}\phi = -\frac{\gamma_1}{\gamma_3}$; dans le cas où $\operatorname{tg}\phi = \frac{\gamma_3}{\gamma_1}$

$$(15)\quad \begin{cases} \chi_1 = K_1 \\ \chi_2 = K_1 + (K_3 - K_1)\gamma_2^2 \\ \chi_3 = K_3 - (K_3 - K_1)\gamma_2^2 \end{cases}$$

$$(15')\quad \begin{cases} \chi_1 = K_3 - (K_3 - K_1)\gamma_2^2 \\ \chi_2 = K_1 + (K_3 - K_1)\gamma_2^2 \\ \chi_3 = K_1 \end{cases}$$

$$(16)\quad \gamma_2^2 = \frac{\chi_1 - \chi_2}{(\chi_1 - \chi_2) + (\chi_1 - \chi_3)} \qquad (16')\quad \gamma_2^2 = \frac{\chi_2 - \chi_3}{(\chi_1 - \chi_3) + (\chi_2 - \chi_3)}$$

$$(17)\quad K_1 - K_3 = (\chi_1 - \chi_3) + (\chi_1 - \chi_2) \qquad (17')\quad K_1 - K_3 = (\chi_1 - \chi_3) + (\chi_2 - \chi_3)$$

Il est possible de déterminer a priori si une molécule est isotrope en examinant dans quelle mesure les relations *(14)* et *(16)* sont vérifiées.

Inversement, moyennant l'hypothèse de l'isotropie partielle de la molécule, on peut calculer les cosinus directeurs de l'axe anisotrope, soit γ_i dans le cas où $K_1 = K_2$. C'est là un résultat qui était prévisible : le nombre d'équations restant le même, on peut déterminer une inconnue structurale de plus si on supprime une inconnue magnétique. Ces résultats ont été utilisés par Krishnan et Lonsdale (1) (2) pour orienter les molécules aromatiques symétriques dans la maille cristalline.

LE NAPHTALENE

La structure cristallographique du naphtalène est une des mieux connues. Après les études préliminaires dues à Bragg (1922) (3) et Robertson (1933) (4), une première structure raffinée a été publiée par Robertson (5) en 1956. La structure la plus raffinée est due à Cruickshank (1957) (6).

Les susceptibilités principales du naphtalène ont fait l'objet des travaux de Krishnan et Banerjee (1) en 1933, puis de Lonsdale et Krishnan (2) en 1936, enfin de N. Lumbroso (7) (8) en 1956.

La maille élémentaire du naphtalène, composé de formule brute $C_{10}H_8$, de masse moléculaire 128,26 est définie par les données ci-dessous (5) :

$a = 8{,}235$ Å
$b = 6{,}003$ Å $\quad \beta = 122°55'$ nombre de molécules par maille : Z=2
$c = 8{,}658$ Å densité théorique : 1,183

MESURES

Nous avons mesuré les grandeurs suivantes :

1) Les 3 anisotropies cristallines $(\chi_{c'c'} - \chi_{bb})$, $(\chi_1 - \chi_3)$, $(\chi_{aa} - \chi_{bb})$ par la méthode de l'angle critique.

2) La valeur de l'angle ϕ qui permet de recouper les résultats précédents et d'améliorer la précision.

3) La plus grande des trois susceptibilités principales, χ_1, par laméthode de Rabi.

4) La susceptibilité magnétique moyenne $\overline{\chi}$ avec une balance de Weiss.

1) Mesure des anisotropies cristallines

La technique de mesure a été décrite dans la partie II ch.A. Nous dirons quelques mots sur la préparation et le montage des cristaux de naphtalène.

- Préparation des cristaux

On obtient par évaporation à température ordinaire de solutions de naphtalène bisublimé dans le méthanol déshydraté, des cristaux bien développés, mais parfois striés. La face de croissance des cristaux est le plan cristallographique (001) et leur forme est en général la suivante :

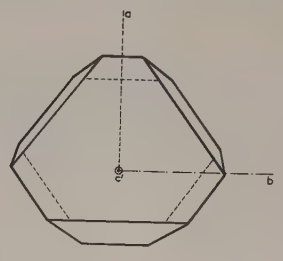


fig. 2

-Montage des cristaux

Nous avons réalisé trois suspensions parallèlement aux axes (a), (b), (c'). Pour les suspensions (a) et (b), on utilise des tiges minces de verre, après avoir vérifié leur parfaite isotropie magnétique perpendiculairement à l'axe d'allongement. La tige est collée au cristal parallèlement à l'axe (a) ou (b) à l'aide d'une trace de seccotine. Pour la suspension (c'), la tige de verre doit être normale à la face (001) ; pour assurer la parfaite perpendicularité de la tige et du cristal, nous avons utilisé des tiges dont l'extrémité est terminée par un hémisphère de 1,5 à 2mm de diamètre centré sur l'axe de la tige. Le plan équatorial de l'hémisphère est rodé perpendiculairement à l'axe.

-Résultats

Les mesures sont relatives ; l'anisotropie de référence étant celle de l'orthodiphénylbenzène (partie II ch.B) elles ont été effectuées sur 5 monocristaux différents et ont donné les résultats moyens ci-dessous :

$$\chi_1 - \chi_3 = + 90,3 \pm 0,2$$

$$\chi_{c'c'} - \chi_2 = 10,05 \pm 0,7$$

$$\chi_{aa} - \chi_2 = - 59,1 \pm 0,9$$

Les cristaux de naphtalène sont souvent imparfaits ; ils se déforment facilement et se subliment en cours de mesure (bien qu'on essaie de pallier à ce dernier inconvénient en saturant l'atmosphère du tube de mesure de vapeur de naphtalène), de sorte qu'il est difficile de réaliser des suspensions parfaites ; la répercussion des erreurs de suspension est particulièrement sensible sur la mesure de $\chi_{c'c'} - \chi_2$. Ces conditions défavorables ne permettent pas d'effectuer des mesures d'anisotropie de grande précision.

2) Mesure de l'angle ϕ

On se sert pour la détermination de l'angle ϕ, de l'appareil d'anisotropie et tout particulièrement de la lunette de son système optique. Le cristal étudié est suspendu au fil de quartz parallèlement à l'axe b. Placé dans le champ magnétique, il s'oriente de façon telle que l'axe χ_1 est parallèle au champ. La direction de l'axe Oa est matérialisée par la trace du plan (001) ou oab sur un plan horizontal. On repère cette trace à l'aide du réticule de la lunette. Après avoir retiré le cristal, on repère la direction de χ_1 en matérialisant celle du champ $\vec{H}$ à l'aide d'une aiguille d'acier courte et fine, montée sur pivot. Cette aiguille est centrée de même manière que l'était le cristal dans le volume homogène de l'induction. On repère sa position sur le cercle gradué. La différence des valeurs trouvées entre ces deux manipulations est la valeur de l'angle ϕ. Les déterminations de ϕ ont été effectués sur 7 cristaux différents. Nous avons obtenu en moyenne :

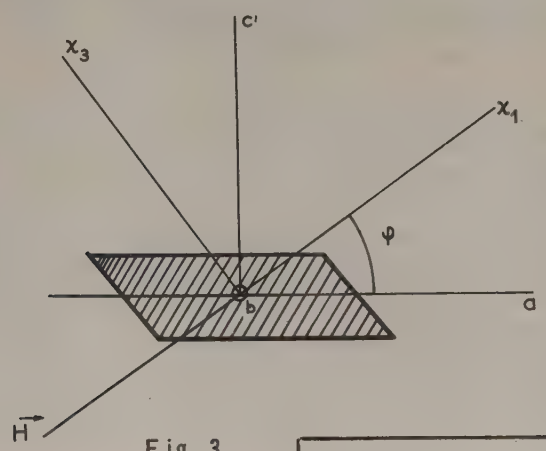


Fig. 3

$$\phi = 110°25' \pm 8'$$

La principale cause d'erreur ne provient ni de l'incertitude sur le pointé de la direction du champ ou des côtés du cristal, ni des fautes de suspension, mais du fait que les deux côtés du cristal ne sont pas toujours rigoureusement parallèles. D'autre part, les manipulations inévitables et la sublimation diminuent la netteté des arêtes.

3) Mesure de la susceptibilité χ_1 par la méthode de Rabi (9)

Cette mesure dont le principe est exposé dans la partie II ch.B a été effectuée sur cinq cristaux différents. La moyenne des résultats donne :

$$\chi_{1\,spé} = - (0,427 \pm 0,003)$$

soit une susceptibilité moléculaire

$$\chi_1 = - (54,75 \pm 0,3)$$

4) Mesure de la susceptibilité moyenne

La technique habituelle de mesure des susceptibilités à l'aide de la balance de Weiss (10), veut qu'on pulvérise finement l'échantillon à étudier et qu'on tasse régulièrement la poudre obtenue dans la coupelle de mesure. Dans le cas particulier du naphtalène qui cristallise en fines paillettes parallèles au plan (001) il se produit un empilement de paillettes perpendiculairement à la direction de tassage ; on ne mesure donc pas la susceptibilité d'une poudre isotrope. Cet effet a été étudié par J. Joussot-Dubien et B. Lemanceau (11) qui ont montré que la susceptibilité du naphtalène en poudre varie suivant le degré de pulvérisation et la densité apparente de la poudre. Pour éviter cet effet d'anisotropie, on a mesuré la susceptibilité des échantillons dans trois directions rectangulaires de l'espace et pris la moyenne des résultats. Pour cela, la poudre de naphtalène a été comprimée en cylindres de diamètre et de hauteur égaux ; les cylindres ont été percés selon trois directions orthogonales et leur susceptibilité mesurée dans chacune de ces directions relativement à celles de cylindres de chlorure de sodium identiques. Les mesures ont démontré que les cylindres étaient effectivement anisotropes.

La susceptibilité moyenne obtenue est égale à :

$$\overline{\chi}_{spé} = -(0{,}714 \pm 0{,}007)$$

La susceptibilité moyenne du chlorure de sodium utilisé comme référence est déterminée par rapport à l'eau de la façon habituelle $\overline{\chi} = -(0{,}520 \pm 0{,}005)$. En définitive, la susceptibilité molaire moyenne du naphtalène est la suivante :

$$\boxed{\overline{\chi} = -(91{,}6 \pm 0{,}9)}$$

Les différents résultats obtenus pour le naphtalène sont groupés dans le tableau ci-dessous. A titre de comparaison, on a reporté dans un deuxième tableau les valeurs correspondantes déterminées par divers auteurs

$\chi_1 - \chi_3$	$= +(90{,}3 \pm 0{,}2)$	
$\chi_{c'c'} - \chi_2$	$= +(10{,}0 \pm 0{,}7)$	
$\chi_{aa} - \chi_2$	$= -(59{,}1 \pm 0{,}9)$	
ϕ	$= 110°25' \pm 8'$	
χ_1	$= -(54{,}75 \pm 0{,}3)$	
$\overline{\chi}$	$= -(91{,}6 \pm 0{,}9)$	

$\chi_1 - \chi_3$	$\chi_{aa} - \chi_2$	ϕ	$\overline{\chi}$		
90,5 (7)	58,4 (7)	110° 55' (2)	92,03 (12)	91,78 (13)	93,6* (14)
		110° (7)	92,7 (15)	93,0 (16)	91,9 (17)
			93,5* (18)		91,7 (11)

* Probablement surévalué pour les raisons données plus haut

INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Calcul de χ_1, χ_2, χ_3

Vérifions tout d'abord la cohérence des divers résultats expérimentaux :

De la relation $\cos 2\phi = \dfrac{(\chi_{aa} - \chi_2) - (\chi_{c'c'} - \chi_2)}{\chi_1 - \chi_3} = \dfrac{-69,15}{90,3}$ on tire une valeur de ϕ qui est en assez bon accord avec la valeur expérimentale rapportée ci-dessus :

$\phi_{calc.} = 110°3'$ $\qquad$ $\phi_{mes.} = 110°25'$

Les valeurs expérimentales des anisotropies, de χ_1 et de ϕ conduisent par l'intermédiaire des équations *(3)* aux résultats :

$\chi_1 = -54,75 \pm 0,3$; $\chi_2 = -145,05 \pm 0,5$; $\chi_3 = -75,0 \pm 1,5$

On en déduit une valeur calculée de la susceptibilité moyenne :

$\overline{\chi}_{calc} = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = -91,60 \pm 0,7$; ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale $\overline{\chi}_{mes} = -91,60 \pm 0,9$.

2) Structure cristallographique

Cruickshank (6) a donné une structure très raffinée du naphtalène. Soient L,M,N, 3 axes trirectangulaires liés à la molécule (fig. Ci-dessous)

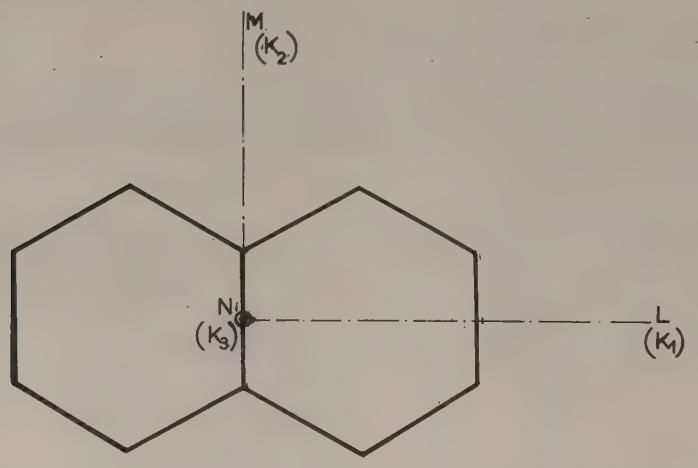


Fig. 4

Les cosinus directeurs de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont les suivants :

	K_1 L(α_i)	K_2 M(β_i)	K_3 N(γ_i)
a	−0,4379	−0,3207	+0,8399
b	−0,2103	−0,8718	−0,4425
c'	+0,8741	−0,3704	+0,3143

Par raison de symétrie, on peut admettre que les axes magnétiques principaux K_1, K_2, K_3 de la molécule sont confondus avec les axes L,M,N.

3) Equation de compatibilité

Les résultats expérimentaux conduisent à la valeur du rapport ρ_1 :

$$\rho_{1\,exp} = \frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = -0,654$$

Compte tenu de la précision des mesures d'anisotropies, les valeurs limites de $\rho_{1\,exp.}$ sont telles que $-0,666 < \rho_{1\,exp.} < -0,643$

Rappelons l'équation de compatibilité :

$$\frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} = \frac{1}{1+t^2} \quad \frac{R(1-t^2) + Qt}{D} = \rho_{1\,th.}$$

$\phi = 110°25'$, $t = tg\phi = -2,68653$ $\quad R = -0,234024$

$Q = 0,381177$

$D = -0,081135$

d'où le rapport théorique $\rho_{1\,th.} = -0,643$

On constate que l'équation de compatibilité est respectée avec une bonne précision. En effet, compte tenu de l'incertitude sur l'angle ϕ : $110°17' < \phi < 110°33'$, les limites extrêmes de ρ_{1th} sont $-0,669 < \rho_{1th.} < -0,635$; le rapport $\rho_{1th.}$ est très sensible à l'imprécision des cosinus directeurs. A titre d'exemple on donne le calcul de $\rho_{1th.}$ avec les cosinus directeurs donnés en 1956 par Robertson à partir d'une structure cristallographique moins raffinée que celle de Cruickshank :

α_i	K_1	K_2	K_3
a	−0,4350	+0,3217	+0,8410
b	−0,2128	+0,8709	−0,4428
c'	+0,8750	+0,3718	+0,3102

$\rho_{1th.} = -0,615$; ce rapport n'entre pas dans les limites d'erreur du rapport expérimental.

4) Isotropie partielle de la molécule de naphtalène

Les valeurs calculées de γ_2^2 et $tg\phi$ déduites des expressions *(14)* et *(16)* sont les suivantes :

$$\gamma_2^2 = 0,183 \pm 0,01 \qquad tg\phi = \frac{-\gamma_1}{\gamma_3} = -2,672$$

$$\gamma_2 = \pm 0,428 \pm 0,024 \qquad \phi = 110°31'$$

Les valeurs expérimentales correspondantes :

$$\gamma_2^2 = 0,1958 \qquad tg\,\phi = -2,686$$

$$\gamma_2 = -0,4425 \qquad \phi = 110°25' \pm 8'$$

sont voisines de ces valeurs calculées. Il faudrait que la mesure de l'angle ϕ fût effectuée à moins de 6 minutes près pour qu'on puisse se prononcer avec certitude sur l'égalité de K_1 et K_2. On remarque cependant que d'une part, la valeur calculée de ϕ est très voisine de la limite supérieure de ϕ expérimental, que d'autre part, la valeur expérimentale de γ_2^2 est légèrement supérieure à la valeur de γ_2^2 calculée la plus élevée qu'on puisse admettre, compte tenu des erreurs expérimentales. En d'autres termes, on n'observe de concordance

entre les valeurs expérimentales et calculées qu'à la limite des erreurs expérimentales. En conséquence, bien que l'hypothèse d'une anisotropie partielle de la molécule de naphtalène semble vérifiée avec une certaine précision, on n'élimine pas a priori la possibilité d'une faible anisotropie de la susceptibilité moléculaire dans le plan des cycles.

5) Calcul de K_1 , K_2 , K_3 .

Les équations *(13)* et *(14)* conduisent aux deux séries de résultats ci-dessous :

$K_1 - K_3$	=	113,8	K_1 = -54,2		$K_1 - K_3$	= 112,9	K_1 = -54,8
$K_2 - K_3$	=	115,5	K_2 = -52,5	;	$K_2 - K_3$	= 115,3	K_2 = -52,4
			K_3 = -168,0				K_3 = -167,7
		(13)				*(14)*	

Rappelons à titre de comparaison les valeurs trouvées par N. Lumbroso (7) avec les cosinus directeurs de Robertson

K_1 = -54,7 K_2 = -52,6 K_3 = -173,5

6) Calcul de la position du référentiel moléculaire connaissant une direction de ce référentiel

Afin d'être fixés sur la précision qu'on peut attendre de ce genre de calcul, nous avons appliqué les équations *(9)*, *(10)* et *(11)* au cas du naphtalène. Les valeurs expérimentales des anisotropies et de l'angle ϕ ont été combinés successivement avec chacune des lignes α_i, β_i et γ_i du système de cosinus directeurs de Cruickshank. Les systèmes de cosinus directeurs II, III, IV obtenus sont les suivants :

I	K_1	K_2	K_3
a	-0,4379 *64° 3'*	-0,3207 *71° 17'*	+0,8399 *32° 52'*
b	-0,2103 *102° 8'*	-0,8718 *29° 20'*	-0,4425 *116° 16'*
c'	+0,8741 *29° 4'*	-0,3704 *68° 15'*	+0,3143 *71° 41'*

Cruickshank

II	K_1	K_2	K_3
a	id.I	-0,318445 *71° 26'*	+0,840736 *32° 47'*
b	id.I	-0,872939 *29° 12'*	-0,440173 *116° 7'*
c'	id.I	-0,369553 *68° 18'*	+0,315246 *71° 37'*

cosinus directeurs de départ : α_i

III	K_1	K_2	K_3
a	-0,438863 *63° 58'*	id.I	+ 0,839393 *32° 56'*
b	-0,209785 *102° 6'*	id.I	-0,442697 *116° 16'*
c'	+0,873740 *29° 6'*	id.I	-0,315292 *71° 37'*

cosinus directeur de départ β_i

IV	K_1	K_2	K_3
a	-0,407423 *65° 57'*	-0,358576 *68° 59'*	id.I
b	-0,132996 *97° 38'*	-0,886855 *27° 31'*	id.I
c'	+0,903503 *25° 23'*	-0,291381 *73° 4'*	id,I

cosinus directeurs de départ γ_i

L'accord est excellent entre les systèmes I, II, III ; on constate par contre que l'écart entre les cosinus directeurs des systèmes I et IV est loin d'être négligeable. En effet l'an-

gle entre les directions K_1 (I) du système de Cruickshank et K_1 (IV) est de 5°8'. La direction K_1(IV) est calculée, on le rappelle, à partir des données magnétiques expérimentales et des cosinus directeurs γ_i de la normale au plan des cycles aromatiques. Lorsqu'on utilise les cosinus γ_i du système II pour calculer les cosinus α_i on retrouve naturellement les valeurs correctes des cosinus directeurs α_i du système I. Or les cosinus directeurs γ_i(II) diffèrent peu des cosinus γ_i(I). L'angle entre les directions K_3 (I) et K_3 (II) est inférieur à 46'. Un léger écart sur la direction de l'axe K_3 entraîne donc une rotation importante des axes K_1 et K_2 dans le plan de la molécule. On pourrait en déduire que les données magnétiques et cristallographiques ne sont pas compatibles à un degré suffisant pour qu'on puisse déduire avec sûreté la position des axes principaux dans la molécule de celle de la normale à son plan. En fait, pour une molécule sensiblement isotrope dans ce dernier plan un tel résultat n'est pas surprenant. Lorsqu'on calcule la susceptibilité moléculaire K_H dans la direction du champ,

$$K_H = K_2 \cos^2 \omega + K_1 \sin^2 \omega$$

l'angle ω étant égal à (K_2, H), on trouve pour K_H les valeurs suivantes :

ω	$-K_H$	ω	$-K_H$	ω	$-K_H$
0°	52,4	40°	53,27	70°	54,25
5°	52,42	45°	53,45	80°	54,43
10°	52,46	50°	53,63	85°	54,48
20°	52,64	60°	53,98	90°	54,5
30°	52,93				

On constate que K_H ne diffère notablement de K_2 ou de K_1 que pour des valeurs de l'angle ω respectivement supérieures à 30° ou inférieures à 70°. Les valeurs calculées de $K_1 - K_3$ et $K_2 - K_3$ sont donc peu affectées par une rotation de 5° des axes moléculaires, on trouve en effet à partir du système IV :

$$K_1 - K_3 = 113,0$$
$$K_2 - K_3 = 115,3$$

DISCUSSION

L'étude cristallographique ayant montré que la molécule de naphtalène est plane avec une bonne approximation, c'est donc la normale au plan de la molécule qui a le plus de chances d'être véritablement un axe de susceptibilité principale.

La faible anisotropie des susceptibilités moléculaires dans le plan de la molécule mise en évidence par nos calculs semble donc bien significative.

Les électrons π de la molécule de naphtalène ne sont pas entièrement délocalisés le long des cycles, les longueurs de liaison variant entre 1,36 et 1,42 Å(fig.5) Cependant toutes les liaisons présentent un caractère de double liaison à un degré plus ou moins élevé.

Les calculs théoriques (19) (20) montrent que les liaisons sont magnétiquement anisotropes ; certaines données expérimentales récentes le confirment (21); la composition tensorielle dans le plan des cycles des éléments anisotropes de liaison, appliquée à la molécule de naphtalène, aboutit nécessairement à deux susceptibilités moléculaires K_1 et K_2 différentes. En effet, soient k_1 et k_2 les susceptibilités moléculaires de la liaison C-C=1,36 Å dans le plan K_1K_2, soient k'_1 et k'_2, k''_1 et k''_2 respectivement les susceptibilités de la liaison C-C = 1,42 Å et C - H dans ce même plan, on trouve $K_1 - K_2 = (k_1 - k_2) - 2(k'_1 - k'_2) + 2(k''_1 - k''_2)$ expression qui n'est vraisemblablement pas nulle ; cependant, en l'absence de données valables sur l'anisotropie des liaisons dans les cycles aromatiques, il n'est pas

possible pour l'instant de comparer cette anisotropie à la valeur de $K_1 - K_2 = -2,1$ que nous avons déterminée. *

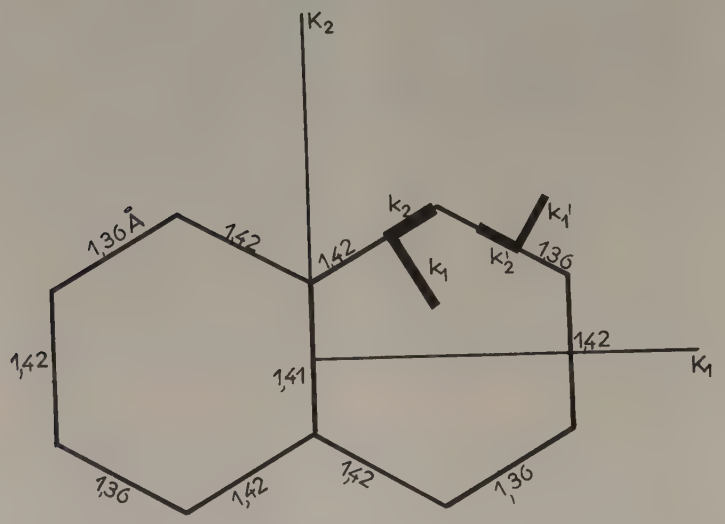


Fig. 5

* Si l'on utilise pour ce calcul les données de J. de Villepin (21) concernant l'anisotropie des liaisons localisées, soit $k_1 - k_2 = k'_1 - k'_2 = -2,8$

$$k''_1 - k''_2 = -1,57$$

on trouve $K_1 - K_2 = -0,34$; le signe, sinon l'ordre de grandeur de cette anisotropie concorde avec celui de l'anisotropie "mesurée".

LE PYRENE

Le pyrène, composé aromatique à quatre noyaux benzéniques accolés, de formule brute $C_{16}H_{10}$, de masse moléculaire M = 202,2, cristallise dans le système monoclinique. Son groupe spatial est C^5_{2h} , $P2_1/a$, sa maille élémentaire qui contient quatre molécules est définie par les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 13,6\ A \\ b &= 9,24\ '' \\ c &= 8,37\ '' \\ \beta &= 100°2 \end{aligned}$$

Par cristallisation dans le toluène on obtient de beaux cristaux en forme de plaquettes dont le plan de croissance est le plan (001). Ils se présentent du point de vue des troncatures sous un aspect tout à fait semblable à celui des monocristaux de naphtalène ; mais au contraire du naphtalène, ce sont des cristaux parfaitement clairs, de dureté appréciable et qui ne se subliment pas à température ordinaire.

Les seules études concernant les susceptibilités cristallines du pyrène sont dues à Krishnan et Banerjee (1) qui en ont mesuré les anisotropies de façon absolue.

MESURES

Nous avons effectué une étude détaillée des anisotropies et des susceptibilités du pyrène de la même façon que pour le naphtalène, avec des techniques de mesure absolument identiques.

1) Mesure des anisotropies cristallines.

Les mesures d'anisotropies n'ont présenté aucune des difficultés rencontrées pour le naphtalène. Elles ont été effectuées sur six cristaux différents de masse variant entre 30 et 100 mg. La moyenne des résultats obtenus pour chacune des suspensions parallèles aux axes a, b, c' est la suivante :

$$\begin{aligned} \chi_1 - \chi_3 &= 95,6 \pm 0,2 \\ \chi_{c'c'} = \chi_2 &= 115,4 \pm 0,2 \\ \chi_{aa} - \chi_2 &= 30,0 \pm 0,9 \end{aligned}$$

2) Mesure de l'angle ϕ

La valeur adoptée est la moyenne des résultats obtenus sur huit cristaux en répétant les mesures une dizaine de fois pour chaque cristal.

$$\phi = 76° 12' \pm 15'$$

3) Mesure de la plus grande susceptibilité par la méthode de Rabi

La moyenne des résultats donne :

$$\chi_{1\,spé} = -(0,387 \pm 0,003)$$

soit :

$$\chi_1 = -(78,25 \pm 0,6)$$

Krishnan (1) avait trouvé par la même méthode, mais en utilisant des solutions aqueuses de chlorure de manganèse dont il calculait la susceptibilité à partir de la concentration, $\chi_1 = -80,6$. Pour nos mesures, nous employons des solutions de chlorure de sodium et de chlorure de nickel dont les susceptibilités sont mesurées à l'aide d'une balance de Gouy-Pascal, avec l'eau pour référence.

4) Mesure de la susceptibilité moyenne

Craignant un phénomène de tassage dans une direction préférentielle, analogue à celui qui peut survenir lors des mesures de la susceptibilité moyenne du naphtalène et pour éviter tout effet d'anisotropie, nous avons opéré d'une manière identique à celle utilisée pour le naphtalène. Les mesures ont donc été effectuées dans trois directions orthogonales de l'espace, sur des pastilles de pyrène pulvérisé avec pour référence des pastilles de chlorure de potassium de mêmes dimensions (susceptibilité moyenne $\overline{\chi}_{KCl} = -0,516$). Les pastilles se sont révélées peu anisotropes mais suffisamment encore pour justifier ces précautions. On a ainsi déterminé à l'aide de quatre pastilles différentes :

$$\boxed{\overline{\chi} = -(149,4 \pm 1,5)}$$

A titre de comparaison on indique les valeurs précédemment publiées

Lonsdale *	(1937)	- 154,9	(22)
Pacault		- 145,6	(23)
Akamatu		- 147,9	(24)

Tous nos résultats** sont réunis dans le tableau ci-dessous :

$$\begin{aligned}
\chi_1 - \chi_3 &= 95,6 \pm 0,2 \\
\chi_{c'c'} - \chi_2 &= 115,4 \pm 0,2 \\
\chi_{aa} - \chi_2 &= 30,0 \pm 0,9 \\
\phi &= 76°12' \pm 15' \\
\chi_1 &= -(78,25 \pm 0,6) \\
\overline{\chi} &= -(149,4 \pm 1,5)
\end{aligned}$$

INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Calcul de χ_1, χ_2, χ_3

La cohérence des résultats expérimentaux peut être vérifiée de la façon suivante : les équations *(3)* permettent de calculer les susceptibilités χ_1, χ_2, χ_3, connaissant $(\chi_1 - \chi_3)$, $(\chi_{aa} - \chi_2)$, $(\chi_{c'c'} - \chi_2)$, χ_1 et ϕ ; la moyenne $1/3\,(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$ des valeurs trouvées doit être égale à la susceptibilité moyenne expérimentale. On évite d'utiliser l'anisotropie $(\chi_{aa} - \chi_2)$ qui, dans le cas du pyrène est entachée de la plus grande imprécision.

$$\begin{aligned}
\chi_1 &= -78,25 \pm 0,6 \\
\chi_2 &= -199 \pm 1 \\
\chi_3 &= -173,9 \pm 0,8
\end{aligned}
\qquad
\frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3} = \overline{\chi}_{\text{calculé}} = -150,3 \pm 1$$

* Valeur calculée à partir des anisotropies et de la susceptibilité χ_1 données par Krishnan (1)

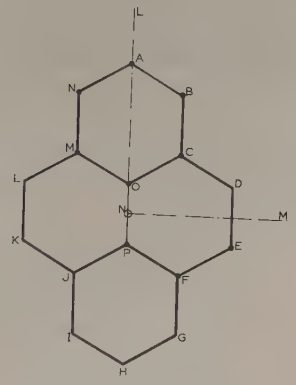
** Melle F.Mangenot et J.Laguerre nous ont prêté leur concours pour les mesures magnétiques concernant le naphtalène et le pyrène.

La valeur calculée de l'angle ϕ déduite de l'expression $\cos^2\phi = \frac{(\chi_{aa}-\chi_2)-(\chi_{c'c'}-\chi_2)}{\chi_1-\chi_3}$ est égale à 76°33'.

La susceptibilité moyenne et l'angle ϕ expérimentaux ayant respectivement pour valeur : $\overline{\chi}_{expé.} = -149{,}4 \pm 1{,}5$ et $\phi_{expé.} = 76°12' \pm 15'$, on peut considérer les mesures comme cohérentes, compte tenu de leur précision.

2) Structure cristallographique

L'étude structurale du pyrène a été effectuée par Robertson et White (25). Le facteur de reliabilité de la structure qu'ils ont déterminée est égal à 12,6 % . Seule la position des 9 atomes de carbone A B C E F P O M N a été déterminée (fig.6) En effet, les autres atomes de carbone de la molécule sont masqués par la projection des molécules voisines comme le montre la figure (7).



Fig, 6

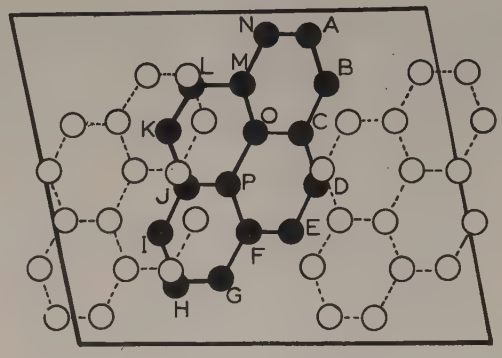


Fig. 7

D'après Robertson, la molécule possède un centre de symétrie, cependant ce dernier n'est pas utilisé dans la maille cristalline, l'unité structurale étant constituée de deux molécules centrosymétriques distantes de 3,53 Å . La position des 9 atomes est donnée en supposant que la molécule est plane et symétrique.

Soient L et M les axes de symétrie de la molécule, soit N la normale au plan moyen des atomes de carbone (fig.6) Robertson et White donnent le système de cosinus directeurs du trièdre L M N dans le référentiel O a b c'. Si l'hypothèse de la symétrie et de la planéité de la molécule est correcte, il est logique de choisir ce trièdre comme référentiel magnétique moléculaire principal. En effet, la symétrie de la structure géométrique de la molécule implique la même symétrie de sa structure électronique et partant, de ses propriétés magnétiques.

	L (K_1)	M (K_2)	N (K_3)
a	0,4854	0,6130	- 0,6248
b	0,2130	0,6101	0,7630
c'	0,8487	- 0,5017	0,1648

Ces cosinus directeurs ne respectent pas exactement les relations d'orthogonalité :

$$\Sigma \alpha_i \alpha_j = 0 \qquad \Sigma \alpha_i^2 = 1$$

Ils ont donc été retouchés dans la limite où les angles ne sont pas modifiés de plus de quelques minutes.

I	K_1	K_2	K_3
a	0,4837 *61° 5'*	0,61325 *52° 11'*	- 0,62447 *51° 21'*
b	0,21227 *77° 45'*	0,6100 *52° 24'*	0,76345 *40° 14'*
c'	0,8491 *31° 53'*	- 0,50183 *120° 7'*	0,16487 *80° 31'*

3) Equation de compatibilité

Les valeurs des cosinus directeurs du tableau I conduisent aux résultats suivants pour les expressions 8a' et 8b'

$$\rho_{1\,exp.} = \frac{\chi_{aa'} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} \qquad \rho_{1th} = A \cos 2\phi + B \sin 2\phi \quad A = -0,604641$$

$$\rho_{2\,exp.} = \frac{\chi_{c'c'} - \chi_2}{\chi_1 - \chi_3} \qquad \rho_{2th} = C \cos 2\phi + B \sin 2\phi \quad B = -0,128506$$

$$C = -1,604641$$

Pour la valeur $\phi = 76°12'$, on trouve :

$\rho_{1th.} = 1,36 \pm 0,01$ $\qquad$ $\rho_{1exp.} = 1,21 \pm 0,03$

$\rho_{2th.} = 0,476 \pm 0,01$ $\qquad$ $\rho_{2exp.} = 0,31 \pm 0.02$

Le tracé des courbes ρ_{1th} et ρ_{2th} en fonction de l'angle 2ϕ met en évidence la non compatibilité entre les données magnétiques et structurales.

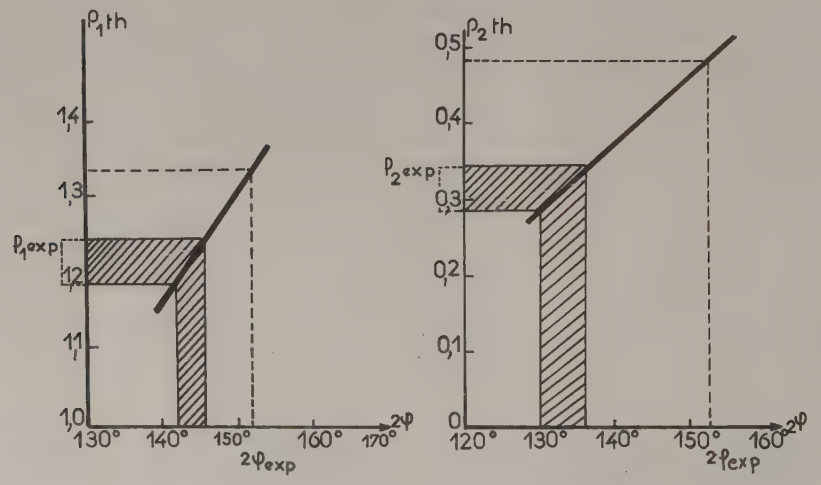


Fig. 8

L'intersection des bandes ($1,18 < \rho < 1,24$) et ($0,29 < \rho < 0,33$) avec les courbes $\rho_{1th.} = f_1(\phi)$ et $\rho_{2th.} = f_2(\phi)$ conduit à ${}^{1exp\acute{e}}\phi$ des valeurs de ${}^{2exp\acute{e}}\phi$ qui sont inacceptables.

Il n'est donc pas possible d'examiner les conditions d'isotropie partielle, ni de calculer les susceptibilités de la molécule de pyrène avant d'avoir trouvé un système de cosinus directeurs qui, d'une part soit compatible avec les données magnétiques, et d'autre part ait une position vraisemblable dans la molécule.

4) Calcul de la position du référentiel moléculaire connaissant une direction de ce référentiel

Si les données magnétiques et structurales sont incompatibles, c'est que les axes K_1, K_2, K_3 ont été mal choisis, Dans l'hypothèse où la molécule est plane, l'axe normal au plan des cycles est selon toute vraisemblance un axe magnétique principal. Nous avons donc examiné s'il est possible, en utilisant comme axe magnétique principal la normale au plan de la molécule, de trouver un référentiel principal compatible avec les données magnétiques. Dans ce but les valeurs expérimentales des anisotropies et de l'angle ϕ ont été combinées aux cosinus directeurs γ_i du système I. Comme cela fut déjà réalisé pour le naphtalène, nous avons effectué à titre complémentaire un calcul analogue à partir des cosinus directeurs α_i et β_i du système I. Les calculs ont abouti aux trois systèmes de cosinus directeurs II, III, IV suivants :

I	K_1	K_2	K_3
a	0,4837 *61° 5'*	0,61325 *52° 11'*	-0,62447 *51° 21'*
b	0,21227 *77° 45'*	0,6100 *52° 24'*	0,76345 *40° 14'*
c'	0,8491 *31° 53'*	-0,50183 *120° 7'*	0,16487 *80° 31'*

II	K_1	K_2	K_3
a	id I	0,593100 *53° 57'*	-0,643637 *49° 56'*
b	id I	0,633929 *50° 40'*	0,743691 *41° 57'*
c'	id I	-0,496345 *119° 45'*	0,180751 *79° 35'*

III	K_1	K_2	K_3
a	0,454506 *62° 58'*	id I	-0,646027 *49° 45'*
b	0,247102 *75° 41'*	id I	0,752889 *41° 9'*
c'	0,855784 *31° 9'*	id I	0,125702 *82° 47'*

IV	K_1	K_2	K_3
a	0;753606 *138° 55*	0,205240 *78° 9'*	id I
b	-0,69397 *130° 7'*	-0,043272 *92° 29'*	id I
c'	0,129561 *82° 33'*	0,977755 *12° 6'*	id I

Les systèmes II et III, obtenus à partir des cosinus α_i et β_i, sont proches du système I de Robertson, l'écart entre les directions correspondantes est le suivant

$$K_3 (I) , K_3 (II) = 1° 49' = K_2 (I) , K_2 (II)$$

$$K_3 (I) , K_3 (III) = 2° 38' = K_1 (I) , K_1 (III)$$

En revanche, le système IV obtenu à partir des γ_i est en complet désaccord avec le système I. L'angle entre la direction K_1 de la structure cristallographique et la direction K_1 calculée dans le système IV est en effet K_1 (I), K_1 (IV) = 23°

5) Calcul des susceptibilités moléculaires

Si l'on utilise pour calculer les anisotropies moléculaires les tableaux de cosinus directeurs II, III et IV qui, bien entendu, sont compatibles avec les données magnétiques, on obtient à l'aide indifféremment des formules *(12)* ou *(13)* * :

	$K_1 - K_3$	$K_2 - K_3$
Système II	225,9	240
" " III	205,5	187,8
" " IV	152,1	184,5

Les trois groupes de valeurs II, III, IV des anisotropies moléculaires conduisent aux susceptibilités moléculaires suivantes :

	K_1	K_2	K_3
II	-78,71	-64,71	-304,6
III	-74,9	-92,6	-280,45
IV	-77,09	-109,41	-261,54

L'ordre de grandeur des valeurs de $K_1 - K_3$ et $K_2 - K_3$ trouvées pour les systèmes II et III est voisin de celui qui a été donné par Lonsdale (22) et Akamatu (24).

$$\Delta K = K_1 - K_3 = 222,9 \quad (22)$$
$$\Delta K = K_1 - K_3 = 194,5 \quad (24)$$

Ces valeurs sont obtenues sans aucune donnée structurale en supposant que les susceptibilités principales dans le plan de la molécule sont égales ; $K_1 = K_2$. Dans ce cas en effet, $K_1 = \chi_1$ (relations *(15)*) d'où $\Delta K = 3 (\bar{K} - K_1) = 3 (\bar{\chi} - \chi_1)$ Lonsdale a utilisé les valeurs déterminées par Krishnan $K = \bar{\chi} = -154,9$, valeur calculée à partir de $\chi_{c'c'} - \chi_2$, $\chi_1 - \chi_3$ et χ_1. Akamatu s'est servi de sa mesure de $\bar{\chi} = -147,9$ et d'une valeur de K_1 calculée à partir des systématiques magnétochimiques, $K_1 = -83,06$.

*
Pour bien montrer à quel point il importe que la relation de compatibilité soit vérifiée avant d'entreprendre un calcul de susceptibilité moléculaire, les anisotropies moléculaires ont été calculées à partir des cosinus directeurs de Robertson à l'aide successivement des formules *(12)* et *(13)*

Système I	$K_1 - K_3 = 163,1$	Système I	$K_1 - K_3 = +159,3$
Formule *(12)*	$K_2 - K_3 = -42,4$	Formule *(13)*	$K_2 - K_3 = +140,6$

DISCUSSION

Lorsqu'on recherche le référentiel moléculaire principal compatible avec les données magnétiques, le choix de l'axe OL comme axe K_1 conduit à une position des axes K_2 et K_3 qui se déduit de celles des axes OM et ON par une rotation de 1°49' autour de K_1, de même, dans le cas où l'axe choisi comme axe K_2 est OM, la position de K_1 et K_3 se déduit de celle des axes OL et OM par une rotation de 2°38'. Enfin, si l'axe ON est choisi comme axe K_3, l'angle de K_1 avec OL, ou de K_2 avec OM est égal à 23°. Quelles conclusions tirer de ces résultats ?

Pour résoudre la structure du pyrène, Robertson suppose que la molécule est plane et symétrique par rapport aux axes OL et ON. Il serait donc inutile d'utiliser les coordonnées des atomes de carbone pour vérifier la validité des cosinus directeurs de la normale au plan descycles ; s'il n'est pas possible de connaitre la marge d'erreur avec laquelle les cosinus directeurs de l'axe ON sont fournis, les données de Robertson permettent en revanche de calculer l'erreur maximale qu'on peut admettre sur le cosinus directeur β_2 : $0,5925 < \beta_2 < 0,6157$. On a donc recherché si les rapports $\rho_{1th.}$ et $\rho_{2th.}$ sont améliorés lorsqu'on utilise les deux systèmes de cosinus directeurs déterminés par les cosinus $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, de la normale au plan et ces deux valeurs extrêmes de β_2; on constate que l'influence du cosinus β_2 est à peu près nulle : les rapports ρ_{1th} prennent les valeurs 0,473 et 0,465 ; les rapports ρ_{2th}, les valeurs 1,360 et 1,352.

Robertson fait remarquer que dans le pyrène, l'axe OM est également incliné sur les axes a et b, β_1 et β_2 sont donc très voisins, sinon égaux. On montre que dans le cas particulier où il est possible d'écrire $\beta_1 = \beta_2$, seuls les cosinus γ_i peuvent compter dans la non compatibilité entre les résultats magnétiques et cristallographiques et que l'influence des autres axes est nulle.

Cas particulier : $\beta_1 = \beta_2$

La condition $\beta_1 = \beta_2$ entraine les égalités suivantes (Cf. formule *(8)*) :

$$A = -\frac{a(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)}{a(\gamma_1^2 - \gamma_3^2) + \gamma_1\gamma_3(1-a^2)}$$

$$B = -\frac{(1-a^2)(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)}{a(\gamma_1^2 - \gamma_3^2) + \gamma_1\gamma_3(1-a^2)} \qquad a = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_3}$$

On rappelle que $\rho_{1\,th.} = A \cos 2\phi + B \sin 2\phi$

$$K_1 - K_3 = \frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\gamma_2^2 - \gamma_1^2}$$

$$K_2 - K_3 = \frac{\chi_{aa} - \chi_2}{\gamma_2^2 - \gamma_1^2} + \frac{(\chi_{c'c'} - \chi_2)(\gamma_2^2 - \gamma_1^2) - (\chi_{aa} - \chi_2)(\gamma_2^2 - \gamma_3^2)}{\beta_1^2 (a^2 - 1)(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)}$$

Les cosinus autres que γ_i n'interviennent donc plus dans le calcul de ρ_1 de ρ_2 et de $(K_1 - K_3)$. En conservant γ_3 constant et égal à 0,1649 (80°30'), on a fait varier γ_1 et γ_2 jusqu'à ce que les rapports ρ_1 et ρ_2 prennent des valeurs voisines des valeurs expérimentales. Les résultats sont les suivants :

	γ_1	γ_2	γ_3	ρ_1	ρ_2
(Normale au plan moyen)	51° 21'	40° 14'	80° 30'	0;475	1,42
	50° 35'	41°	80° 30'	0,398	1,29
	50° 4'	41° 30'	80,30'	0,349	1,235
	49° 55'	41° 40'	80° 30'	0,337	1,220

Plutôt que les valeurs des cosinus on donne les valeurs angulaires correspondantes qui illustrent mieux les écarts aux données de départ.

On retrouve un résultat déjà énoncé : lorsqu'on choisit l'axe OM comme axe magnétique K_2, les données magnétiques et structurales ne sont compatibles que si l'axe K_3 pivote de 2° environ autour de l'axe ON.

En définitive, ou bien la structure déterminée par Robertson est erronée dans une proportion suffisante pour que des écarts de 2° environ sur les directions OL, OM, ON soient admissibles ; ou bien, si la molécule est plane et si la normale à son plan est déterminée avec précision, elle n'est pas réellement symétrique ; ou bien encore sa structure électronique n'admet pas pour axes de symétrie les axes de symétrie géométriques déterminés par Robertson.

La structure du pyrène a été résolue par une analyse de Fourier à deux dimensions qui ne peut donner que des résultats approchés, et la position de 9 atomes de carbone seulement sur les 16 atomes de la molécule a été fixée. D'autre part Robertson a mesuré directement les longueurs de liaison entre paires d'atomes "résolus" placés en principe symétriquement dans la molécule ; il trouve

		valeur moyenne
A N = 1,40 Å	A B = 1,38	1,39
N M = 1,43	B C = 1,42	1,42
M O = 1,38	C O = 1,42	1,39
P F = 1,38	C O = 1,42	1,39

Les écarts aux valeurs moyennes peuvent atteindre 0,03 Å. Si ces écarts sont significatifs, la molécule n'est pas symétrique ; si au contraire ils sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ils témoignent de l'imprécision de la structure. Les deux premières conclusions sont donc également acceptables.

On ne doit cependant pas négliger la dernière des trois conclusions proposées bien qu'elle semble a priori peu vraisemblable. En effet dans une des hypothèses préalables au calcul des susceptibilités moléculaires on a supposé qu'une molécule conserve ses propriétés intrinsèques dans le cristal. Il est évident qu'en l'absence de tout environnement perturbateur une molécule comme le pyrène doit posséder les éléments de symétrie déjà décrits. Mais dans certains cas l'interaction entre molécules voisines d'un réseau cristallin n'est certainement plus négligeable. L'intervention d'une interaction peut alors déformer la molécule et faire disparaître les éléments de symétrie de la molécule isolée ; le fait que le centre de symétrie présumé de la molécule de pyrène ne soit pas utilisé dans la maille cristalline in-

dique peut-être l'existence d'une telle interaction ; dans ce cas on ne pourrait pas rejeter les résultats des calculs correspondant au système IV des cosinus directeurs. Il paraît donc souhaitable que l'étude de la structure cristallographique du pyrène soit reprise à l'aide d'une analyse de Fourier à trois dimensions. Une structure précise permettrait alors de déterminer dans quelle mesure les interactions à l'intérieur du réseau cristallin influent sur la grandeur et l'anisotropie du diamagnétisme de la molécule du pyrène.

De même que pour le naphtalène, la composition tensorielle des éléments anisotropes de liaison ne donne pas des résultats identiques sur les axes OL et OM, mais il n'est pas possible de fixer l'ordre de grandeur de l'anisotropie qui en résulte. D'autre part le calcul de la susceptibilité moyenne à partir des systématiques (26) (27) met en évidence une dépréciation du diamagnétisme due certainement à une localisation partielle des électrons π dans certaines zones des cycles :

$$\overline{\chi}_{calc} = 16\,C + 10\,H + 8\lambda_{C=C} + 4\Lambda_{benz} = -152{,}9 \quad (26)$$
$$= -154{,}8 \quad (27)$$

$$\overline{\chi}_{expé} = -149{,}4$$

mais cette dépréciation n'est pas suffisante pour justifier les faibles valeurs des anisotropies $K_1 - K_3 = 152{,}1$ et $K_2 - K_3 = 184{,}5$ calculées à partir du système IV.

Bien que le modèle "raisonnable" proposé par Robertson pour le pyrène ne soit pas suffisamment précis pour qu'on puisse attribuer aux anisotropies moléculaires une valeur sûre, tout concourt à faire choisir les valeurs calculées à l'aide du système II : écart le plus faible à la structure cristalline, 1°48', anisotropie dans le plan $K_1 - K_2 = 14$ la plus faible, anisotropie $K_1 - K_3$ et $K_2 - K_3$ les plus élevées : $K_1 - K_3 = 225{,}9$
: $K_2 - K_3 = 240$

CONCLUSION

L'application du calcul des susceptibilités moléculaires à deux substances cristallisant dans le système monoclinique, le naphtalène et le pyrène, a montré qu'il convient d'aborder ce calcul avec un certain nombre de précautions :

- étant entendu qu'on dispose d'un faisceau cohérent de données magnétiques cristallines, il est nécessaire que l'équation de compatibilité soit vérifiée avec précision, sinon le calcul des anisotropies moléculaires peut conduire à des résultats aberrants.

- la précision avec laquelle cette équation est vérifiée est alors une garantie extrèmement sensible de la validité du choix des axes magnétiques moléculaires principaux, c'est-à-dire, dans le cas d'une molécule plane et symétrique, de celle de la structure radiocristallographique proposée. Dans le cas où l'équation est vérifiée, les susceptibilités moléculaires peuvent être calculées avec une bonne précision ; ceci est réalisé pour le naphtalène ; dans ce cas également, le calcul de l'orientation du référentiel principal de la molécule, connaissant les cosinus directeurs de la normale à son plan donne des résultats tout à fait valables.

- si par contre on n'observe pas de compatibilité entre données magnétiques et cristallographiques, c'est que, soit le choix des axes principaux de la molécule, soit la structure cristallographique elle-même, est incorrect. Pour les molécules aromatiques planes, la normale au plan a toutes chances d'être un axe principal ; cependant l'exemple du pyrène montre qu'il y a lieu d'être réservé à propos des résultats qu'on obtient en utilisant cette normale. Il est nécessaire que les données cristallographiques permettent de la définir à mieux d'un degré près pour que les résultats aient une signification.

- en conséquence si l'on veut appliquer les calculs exposés au cas de molécules aromatiques planes mais, cette fois, non symétriques, il convient de le faire avec prudence. Il paraitrait logique d'utiliser les calculs d'orientation du référentiel moléculaire dans le cas du système monoclinique lorsqu'on a affaire à certaines molécules aromatiques cancérigènes non symétriques dont les rayons X fournissent l'équation du plan moyen. Il serait en effet intéressant de connaître l'orientation des axes magnétiques principaux et les valeurs des susceptibilités de telles molécules. On sait maintenant, d'après les résultats exposés ci-dessus, que si la structure cristallographique n'est pas extrèmement précise, les valeurs des susceptibilités moléculaires, calculées à l'aide des cosinus directeurs de la normale au plan de la molécule, risquent d'être peu valables.

■■■■

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE V

. 1 K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA et S. BANERJEE,
Phil. Trans. Roy. Soc. A. 231 1933 p.235.

K.S. KRISHNAN et S.BANERJEE,
Phil. Trans. Roy. Soc. A. 234 - 1934 - 35 p.265.

. 2 K. LONSDALE et K.S. KRISHNAN, *Proc. Roy. Soc.* London A. 156 597-613, 1936.

. 3 W.H. BRAGG, *Proc. Phys. Soc.* London 35,167 (1922).

. 4 J.M. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.* London A. 140, 79, 1933
A. 142, 674, 1933.

. 5 S.C. ABRAHAMS, J.M. ROBERTSON et J.G. WHITE
Acta Cryst 2 - 233 - 1949 a
Acta Cryst 2 - 238 - 1949 b.

. 6 D.W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst* 10 - 504 - 1957.

. 7 N. LUMBROSO, *Ann. Chim.* (Paris) (13) - 1. 687 - 744, 1956.

. 8 N. LUMBROSO et A.PACAULT, *C.R.* 245 686-689, 1957.

. 9 I.I. RABI *Phys. Rev.* 29, 1927 p.174.

. 10 A. PACAULT, A.VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J.JOUSSOT-DUBIEN,
J. Chim. Phys. 49, 1952 p.470.

. 11 J. JOUSSOT - DUBIEN et B. LEMANCEAU, C.R. 242, 1170-1172, 1956.

. 12 B. CURI, R.C. SAHNEY, M. SINGH, S.SINGH *J..Ind. - Chem. Soc.* 23, 335, 1946.

. 13 P. PASCAL, *Ann. Chim. et Phys.* 19, 5-70, 1910; 25, 289-377, 1912; 28, 218-243, 1913.

. 14 A. PACAULT, *Ann. Chim.* 1, 527-87, 1946.

. 15 BATHNAGAR, VERMA, KAPUR, *Ind. J. Phys.* 9, 130, 1934.

. 16 K.S. KRISHNAN, *Phil. Trans*, A 231, 235, 1935
A 234, 265, 1935.

. 17 B. CURI, R.C. SAHNEY, M. SINGH et S.SINGH
J.Ind. Chem. Soc. 24, 409-12, 1947.

. 18 CHORGADE, *Proc. Mat.Acad. Sci.* India A 13 261-70, 1943.

. 19 J. TILLIEU, *Thèse*, Paris 1956.

. 20 J.BAUDET, *Thèse*, Bordeaux 1961

. 21 J. de VILLEPIN, *Thèse*, Bordeaux 1963.

. 22 K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. 159*, 149 1937.

. 23 A. PACAULT, *C.R.* Paris 44-10 219-158-9

. 24 AKAMATU et MATSUNAGA, *Bull. Chem. Soc.* Japan 26, 1953 364-72.

. 25 J.M. ROBERTSON et J.G. WHITE, *J.Chem. Soc.* 1947 358-368.

. 26 A. PACAULT, *Ann. Chim.* 1 527-87 1946.

. 27 P. PASCAL, A. PACAULT, J. HOARAU, *C.R. 233,* 1078, 1951.

* * *

CONCLUSION

Nous avons réalisé et mis au point un appareil de mesure des anisotropies magnétiques dont la disposition originale assure au cristal étudié une stabilité remarquable en cours de mesure. La reproductibilité des mesures d'angle critique s'est avérée excellente et leur précision relative comprise entre un millième et un dix-millième.

Il était nécessaire, avant d'entreprendre toute mesure relative d'anisotropie, de choisir un cristal de référence dont on connût une anisotropie de façon absolue et précise. Nous avons montré qu'il était peu souhaitable d'employer le dibenzyle cristallisé dans le méthanol, ou le triphénylbenzène, utilisés jusqu'ici comme référence pour des travaux analogues à ceux que nous voulions effectuer. Les monocristaux d'ortho-diphénylbenzène présentant toutes les qualités requises pour constituer une référence convenable, nous en avons mesuré de façon absolue l'anisotropie $\chi_c - \chi_a$. Afin de comparer aux nôtres les résultats des différents auteurs nous avons également mesuré les anisotropies du dibenzyle et du triphénylbenzène.

La technique de mesure des anisotropies magnétiques fondée sur la deuxième méthode de Krishnan se distingue par une sensibilité élevée. Le plus souvent utilisée pour mesurer l'anisotropie de monocristaux, organiques ou minéraux, elle a, ici, été appliquée avec succès à l'étude d'un pyrocarbone, carbone partiellement graphité qui se présente sous forme d'un solide polycristallin possédant une structure de feuillet.

Par l'étude couplée des variations thermiques de l'anisotropie $\chi_\perp - \chi_{//}$ et de la susceptibilité $\chi_{//}$, nous avons pu accéder à l'anisotropie et aux susceptibilités des cristallites qui composent le pyrocarbone. Nous avons suivi, en fonction de la température de traitement thermique H.T.T., l'évolution de la texture et de la structure cristalline d'un pyrocarbone déposé à 2100° C, parallèlement à celle de son diamagnétisme. Nous avons observé ainsi la variation des propriétés diamagnétiques lors de la transformation progressive d'un cristallite bipériodiquement organisé en cristallite tripériodiquement organisé. L'étude précise des variations thermiques de l'anisotropie de pyrocarbones thermiquement retraités a montré que les courbes $\chi_3 - \chi_1 = f\ (1/T)$ sont convenablement représentées par une expression de la forme

$$\chi_3 - \chi_1 = \chi_o + K_o\ (1 - e^{-\Theta/T})$$

Nous avons mis en évidence un intervalle de H.T.T., 2100 - 2750° C, où le comportement du pyrocarbone peut être assimilé à celui d'un cristallite de taille limitée, bipériodiquement organisé. A l'aide des paramètres χ_o, K_o, Θ et d'un modèle théorique simple proposé par Marchand, nous avons pu déterminer la grandeur des diverses interactions entre atomes de carbone en fonction de la température de traitement ; puis faisant intervenir la variation thermique de la distance entre plans graphitiques, rendre compte à l'aide de ce même modèle de l'anomalie de la variation thermique $\chi_3 - \chi_1 = f\ (1/T)$ à haute température.

L'anisotropie magnétique du graphite, carbone dont la structure cristalline est tripériodique, a ensuite été étudiée dans un domaine étendu de température. Nous avons montré que si une loi du type $\chi_o + K_o\ (1 - e^{-\Theta/T})$ permet de représenter convenablement la courbe $\chi_3 - \chi_1 = f\ (1/T)$ un seul groupe de paramètres χ_o, K_o, Θ n'est pas suffisant, par contre, pour assurer cette représentation dans tout le domaine de température prospecté.

En l'absence actuelle d'un modèle théorique du graphite, rendant compte d'une telle variation de l'anisotropie $\chi_3 - \chi_1$, nous nous bornons à proposer un ensemble de résultats très précis couvrant un très large intervalle de température, 20° K - 2000° K, qui pourra éventuellement servir de "pierre de touche" aux modèles théoriques qui ne manqueront pas d'être élaborés.

Enfin, nous adressant à des anisotropies beaucoup plus faibles, mais qui relèvent toujours du magnétisme de la liaison délocalisée, nous avons étudié le naphtalène et le pyrène et rassemblé pour ces deux composés un faisceau cohérent de mesures magnétiques cristallines. Nous avons constaté que la précision avec laquelle est vérifiée l'équation de compatibilité entre données magnétiques et cristallines, équation propre au système monoclinique, constitue une garantie très sensible de la validité de la structure cristalline proposée. Dans le cas du naphtalène pour lequel la détermination des susceptibilités moléculaires est suffisamment précise, notre étude a mis en évidence une faible anisotropie dans le plan de la molécule, due vraisemblablement à l'anisotropie des liaisons. Elle a permis, dans le cas du pyrène, d'une part de montrer que l'application pratique du calcul des susceptibilités moléculaires ne doit être entreprise que si l'on dispose d'une structure très raffinée ; d'autre part, de pressentir l'influence sur le diamagnétisme des molécules, de l'interaction qui peut intervenir lorsque les molécules aromatiques sont très rapprochées dans la maille cristalline.

QUATRIEME PARTIE

Diamagnétisme du Graphite Monocristallin

PRESENTATION DES CRISTAUX IV - 1

MESURES MAGNETIQUES IV - 1

MESURE DE LA TEMPERATURE IV - 2

SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DU GRAPHITE IV - 3

Etude critique de l'anisotropie à 292° K IV - 3
Susceptibilité moyenne à 292° K IV - 4
Variation thermique de l'anisotropie magnétique IV - 5

INTERPRETATION DE LA VARIATION THERMIQUE DE L'ANISOTROPIE IV - 8

Etude de la variation thermique entre 77°5 et 1000° K IV - 9
Etude de la variation thermique entre 77°5 et 2000° K IV - 12
Discussion IV - 13

BIBLIOGRAPHIE IV - 15

CINQUIEME PARTIE

Etude critique de la détermination des susceptibilités moléculaires dans le cas du système monoclinique

CALCULS THEORIQUES V - 1

Calcul des susceptibilités cristallines V - 1
Calcul des susceptibilités moléculaires V - 3

LE NAPHTALENE V - 9

Mesures V - 9
Interprétation des résultats V - 18
Discussion V - 15

LE PYRENE V - 17

Mesures V - 17
Interprétation des résultats V - 21
Discussion V - 23

CONCLUSION V - 26

CONCLUSION

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION I - 1
GENERALITES I - 3
Relations entre axes cristallins et axes magnétiques principaux I - 4
Détermination des anisotropies magnétiques par la méthode du couple I - 5
BIBLIOGRAPHIE I - 10

DEUXIEME PARTIE

CH- A APPAREIL DE MESURE DES ANISOTROPIES MAGNETIQUES II - 1
Description II - 1
Technique de mesure à température ordinaire II - 2
Mesures d'anisotropie à haute température II - 3
Mesures d'anisotropie à basse température II - 5
CH- B MESURE ABSOLUE D'UNE ANISOTROPIE MAGNETIQUE II - 7
Détermination du champ magnétique H II - 7
" des masses II - 8
" de la constante C II - 8
" de l'angle critique II - 9
Résultats II - 9
Détermination des susceptibilités de l'o-diphénylbenzène II - 10
Mesure de l'anisotropie du dibenzyle II - 13
Mesure des anisotropies du 135 triphénylbenzène II - 15
BIBLIOGRAPHIE II - 16

TROISIEME PARTIE

Structure et Propriétés Diamagnétiques des Pyrocarbones

INTRODUCTION
Echantillons - Provenance - Préparation - Traitement thermique 569

ETUDE MAGNETIQUE
Définition des grandeurs magnétiques utilisées 570
Calcul des susceptibilités principales 571
Techniques de mesures 572

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE
Définition des paramètres cristallins 573
Techniques de mesures 575

RESULTATS
Mesures magnétiques 577
" cristallographiques 579

COMPARAISONS - DISCUSSIONS - CONCLUSIONS 582
BIBLIOGRAPHIE 586

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

«THERMODYNAMIQUE DE LA COACERVATION»

■ ■ ■

VU ET APPROUVE

Bordeaux, le 25 Mars 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. BRUS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 29 Mars 1963

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

Imprimé en offset
Ets. JUILLARD, 5 bis rue Esprit des Lois
BORDEAUX

Dépot légal 3ème trimestre 1963